



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFI)

Ana Carla Batista de Jesus

Síntese e Caracterização de Nanoestruturas  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$  para Estudos com  
Hipertermia Magnética

São Cristóvão

2018

Ana Carla Batista de Jesus

Síntese e Caracterização de Nanoestruturas  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$  para Estudos com  
Hipertermia Magnética

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal de Sergipe como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria  
Condensada.

**Orientador:** Prof. Dr. Cristiano Teles de  
Meneses.

São Cristóvão

2018



Dedico este trabalho aos meus pais,  
Lúcia e Antônio e ao meu irmão  
Antônio Carlos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre presente em todos os momentos da minha vida e por ser o maior responsável das minhas conquistas.

Ao professor Dr. Cristiano Teles de Meneses pela orientação, ensinamentos e pela grande contribuição para realização deste trabalho.

A todos os professores da Pós-Graduação em Física da UFS, em especial ao professor José Gerivaldo pelos ensinamentos e muitas das discussões presente neste trabalho.

A minha mãe, Lúcia e meu irmão, Antônio Carlos que são a minha fortaleza. Obrigada por estarem sempre ao meu lado. Ao meu pai, Antônio, por torcer pelo meu sucesso. A todos familiares e amigos.

A todos que tive a oportunidade de conhecer no período de disciplinas: Bruno e Marcos, muito obrigada pela imensa ajuda. Ailson, Andreyson, Ariosvaldo, Deyvid, Greiciane, Iraján, Iure, Jailsson, Joeliton, Jonathan, Léo, Lucas, Magno, Patrésio, Rennan, Romualdo, Sabrina, Simone e Thárcio, pelas inúmeras conversas e momentos de estudo. A Carol e Débora pelos momentos de descontração e longas horas de estudo juntas. E aos amigos de longa data, Douglas e Wellisson por todo apoio e amizade.

As amigas, Cristiane e Erilaine pela grande amizade e companheirismo. Aos amigos que fazem e fizeram parte do GPMAT: Edielma, Flávio, Helena, Leonardo, Marluce, Mayara, Pablo Eduardo, Pablo Pedra, Ramoniele, Renata, Ricardo, Samuel e Thiago, pelas diversas discussões e momentos de descontração. Agradeço especialmente a Erilaine, Jônathas e Fernanda pela realização de diversas medidas, a Ivani e Jorge pelo imensa ajuda durante a síntese das primeiras amostras.

A Dr. Flávio Garcia e ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pela disponibilidade para realização de medidas magnéticas e de Hipertermia Magnética.

Ao CMNano – UFS e ao Laboratório de Preparação de Materiais Híbridos (LPMH) do Departamento de Química do Campus Prof. Alberto Carvalho, pela utilização dos equipamentos para realização das imagens de MET e das medidas de TG, respectivamente.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

*“Tudo posso Naquele que me Fortalece.” Filipenses 4:13*

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades estruturais e magnéticas em nanoestruturas  $Fe_3O_4@Ag_x$  ( $x = 0, 1, 5$  and  $10\%$ ), sintetizadas pelos métodos de decomposição térmica (DT) e de co-precipitação (CP). As amostras foram caracterizadas estruturalmente através de medidas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os padrões de DRX indicam a presença da fase cristalina de  $Fe_3O_4$  para todas as amostras, mas nas amostras aonde foi inserida a Ag há presença de uma outra fase cristalina, ou seja, a fase da Ag. O tamanho médio dos cristalitos estimados utilizando a largura à meia altura dos picos de DRX e a equação de Scherrer, mostra que as nanoestruturas não sofreram alterações consideráveis de tamanho após o acréscimo da Ag, mesmo com o aumento da concentração de Ag para ambos os métodos. As imagens de MET obtidas para as amostras sintetizadas via DT revelam que as nanoestruturas apresentam formatos praticamente esféricos e com tamanhos médios de 3 nm, que estão de acordo com os tamanhos estimados por DRX. Análises termogravimétricas foram utilizadas para estimar as perdas de massa de orgânicos presente nas amostras e assim realizar a normalização das medidas de magnetização. A caracterização magnética foi feita através de medidas de magnetização em função do campo magnético ( $M$  vs  $H$ ) e da temperatura no modo *Zero Field Cooling – Field Cooling* (ZFC/FC). Estas medidas indicam que as amostras apresentam um comportamento superparamagnético a partir de 220 K. A realização de ajustes nas curvas ZFC/FC permitiu verificar que a constante de anisotropia magnética diminui com a concentração de Ag. Também foram realizadas medidas de hipertermia magnética nas amostras sintetizadas via CP e através das análises foi estimada a taxa de absorção específica (SAR), com valores entre 8 e 40 W/g.

**Palavras Chave:** Magnetita, prata, nanoestruturas, hipertermia magnética.

## ABSTRACT

In this work we have performed a study of the structural and magnetic properties in  $Fe_3O_4@Ag_x$  nanostructures ( $x = 0, 1, 5$  and 10%), synthesized by thermal decomposition (DT) and co-precipitation (CP). The samples were characterized by measurements of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The XRD patterns indicate the presence of the  $Fe_3O_4$  and Ag phase. The mean crystallites size corresponding to the  $Fe_3O_4$  estimated by using the Scherrer's equation shows that the nanostructures present not change considerable in the size after insertion of Ag for both growth methods. The TEM images obtained for DT samples reveal that the nanostructures are a like-spherical shape and average sizes of 3 nm which are in good according with size estimated by XRD. The mass loss observed in TG analysis was used to estimate the amount of organic matter present in the samples and consequently normalize the magnetic measurements. The magnetic characterization was carried out by magnetization measurements as a function of magnetic field ( $M$  vs  $H$ ) and temperature in *Zero Field Cooling – Field Cooling* (ZFC/FC) modes. These results indicate that the samples present superparamagnetic behavior to start 220 K. Fits of the ZFC / FC curves allowed verify that the magnetic anisotropy constant decreasing as a function of Ag-concentration. Magnetic hyperthermia measurements were performed in the samples synthesized via CP and the specific absorption rate (SAR) was estimated between 8 and 40 W / g.

**Keywords:** Magnetite, silver, nanostructures, magnetic hyperthermia.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Ilustração da estrutura cristalina da magnetita e seus sítios. (a) Representação do sítio A, (b) Representação do sítio B. Figura adaptada da referência [35] e (c) Representação da célula unitária do $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [30]. .....	5
<b>Figura 2.2:</b> Ilustração geométrica da Lei de Bragg [57]. .....	9
<b>Figura 2.3:</b> Comportamento dos momentos magnéticos em um material paramagnético. (a) sem campo magnético aplicado e (b) com campo magnético aplicado [65]. .....	12
<b>Figura 2.4:</b> Representação gráfica da função de Langevin para um material paramagnético, avaliando valores grandes e pequenos de $a$ [35]. .....	14
<b>Figura 2.5:</b> Ilustração da redução da energia magnetoestática devido a formação de domínios em um material ferromagnético. Adaptada da referência [37]. .....	15
<b>Figura 2.6:</b> Ilustração da mudança de direção dos momentos magnéticos em uma parede de domínio [37]. .....	16
<b>Figura 2.7:</b> (a) Curva de histerese característica de materiais ferromagnéticos [66]. (b) Representação da variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade ( $1/\chi$ ) em função da temperatura [62]. .....	17
<b>Figura 2.8:</b> (a) Representação dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético com sub-redes A e B. (b) Dependência de $\chi$ e $1/\chi$ com a temperatura para um material antiferromagnético. AF = antiferromagnético e P = paramagnético [35]. .....	18
<b>Figura 2.9:</b> (a) Ordenamento dos momentos magnéticos de um material ferrimagnético [37]. (b) Representação do comportamento de $M$ e $1/\chi$ em função da temperatura para um material ferrimagnético. Adaptada da referência [67]. .....	19
<b>Figura 2.10:</b> (a) Representação de uma partícula com monodomínio magnético e anisotropia uniaxial, com aplicação de um campo magnético. (b) Dependência angular da barreira de energia sem aplicação de campo magnético externo (linha sólida) e com aplicação de campo magnético ( $0 < H < H_C$ ). Adaptada da referência [8]. .....	21
<b>Figura 2.11:</b> Posição da média, mediana e moda em curvas: (a) simétricas, (b) e (c) assimétricas. Figura adaptada da referência [71]. .....	23
<b>Figura 2.12:</b> Medida de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC para uma amostra de Co-Ni-B dispersa em um polímero [8]. .....	24
<b>Figura 3.1:</b> Arranjo experimental para síntese das amostras através do método de decomposição térmica: (1) balão, (2) agitador magnético, (3) rolhas de silicone para	

vedação, (4) seringa para inserção dos reagentes, (5) termopar conectado ao controlador de temperatura, (6) manta térmica, (7) condensador, (8) fluxo de água para resfriar o condensador, (9) mangueira para entrada de gás (argônio) [54].	31
<b>Figura 3.2:</b> Fluxograma do processo de obtenção das amostras sintetizadas via co-precipitação. Os reagentes destacados em vermelho foram utilizados somente para a síntese da amostra teste ( $CP5Fe_3O_4$ ).	32
<b>Figura 3.3:</b> Esquema de um difratômetro com geometria do tipo Bragg-Brentano utilizando uma amostra plana. Componentes do equipamento: F o foco da fonte de raios X, DS a fenda de divergência, $\theta$ o ângulo de Bragg, RS a fenda receptora e D o detector [57].	33
<b>Figura 4.1:</b> Padrões de DRX para as amostras $DTFe_3O_4$ , $DTFe_3O_4@Ag1\%$ , $DTFe_3O_4@Ag5\%$ e $DTFe_3O_4@Ag10\%$ sintetizadas pelo método de decomposição térmica. As barras verticais verdes e vermelhas correspondem aos padrões de DRX do $Fe_3O_4$ e da Ag (ICSD 082448 e ICSD 064994, respectivamente).	38
<b>Figura 4.2:</b> Imagens de MET para as amostras: (a) $DTFe_3O_4$ , (b) $DTFe_3O_4@Ag1\%$ , (c) $DTFe_3O_4@Ag5\%$ e (d) $DTFe_3O_4@Ag10\%$ . O detalhe superior de cada imagem mostra a distribuição de tamanho das NP's com um ajuste do tipo log-normal e na parte inferior está descrita a magnificação de cada imagem.	40
<b>Figura 4.3:</b> Medidas de TG para as amostras $DTFe_3O_4$ , $DTFe_3O_4@Ag1\%$ , $DTFe_3O_4@Ag5\%$ e $DTFe_3O_4@Ag10\%$ . A linha vertical pontilhada indica a temperatura de tratamento de decomposição térmica. O detalhe superior mostra as medidas de TG realizadas até 450 °C e 800 °C para a amostra $DTFe_3O_4@Ag10\%$ .	41
<b>Figura 4.4:</b> Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado: (a) Realizadas em 5 K nas amostras $DTFe_3O_4$ e $DTFe_3O_4@Ag10\%$ . (b) Realizadas em 220 K nas amostras $DTFe_3O_4$ , $DTFe_3O_4@Ag1\%$ , $DTFe_3O_4@Ag5\%$ e $DTFe_3O_4@Ag10\%$ .	43
<b>Figura 4.5:</b> Medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC com $H = 50$ Oe para as amostras $DTFe_3O_4$ , $DTFe_3O_4@Ag1\%$ , $DTFe_3O_4@Ag5\%$ e $DTFe_3O_4@Ag10\%$ . A linha sólida vermelha é referente ao ajuste utilizando as equações 2.21 e 2.22. Os detalhes superiores são curvas (em azul) que representam a $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ .	45
<b>Figura 4.6:</b> Padrões de DRX para as amostras $CP1Fe_3O_4$ , $CP2Fe_3O_4$ , $CP3Fe_3O_4$ e $CP4Fe_3O_4$ sintetizadas pelo método de co-precipitação. As barras verticais verdes	

correspondem ao padrão de DRX do $Fe_3O_4$ (ICSD 084611) e as barras verticais roxas correspondem a contribuição da fase do $\alpha - Fe_2O_3$ .....	48
<b>Figura 4.7:</b> Padrões de DRX para as amostras $CP1Fe_3O_4$ , $CP1Fe_3O_4@Ag1\%$ , $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$ e $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$ sintetizadas pelo método de co-precipitação. As barras verticais verdes e vermelhas correspondem aos padrões de DRX do $Fe_3O_4$ e da Ag (ICSD 084611 e ICSD 064994, respectivamente).....	49
<b>Figura 4.8:</b> Medidas de TG para as amostras $CP1Fe_3O_4$ , $CP1Fe_3O_4@Ag1\%$ , $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$ e $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$ . A linha vertical pontilhada indica a temperatura de tratamento das amostras.....	50
<b>Figura 4.9:</b> Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras $CP1Fe_3O_4$ , $CP2Fe_3O_4$ , $CP3Fe_3O_4$ e $CP4Fe_3O_4$ . (a) realizadas em 5 K e (b) realizadas em 220 K. ....	52
<b>Figura 4.10:</b> Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado realizada nas amostras $CP1Fe_3O_4@Ag$ , com $x = 0, 1, 5$ e $10\%$ de Ag. (a) realizadas em 5 K e (b) realizadas em 220 K. ....	54
<b>Figura 4.11:</b> Medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC com $H = 50$ Oe para as amostras $CP1Fe_3O_4$ , $CP2Fe_3O_4$ , $CP3Fe_3O_4$ e $CP4Fe_3O_4$ .....	55
<b>Figura 4.12:</b> Medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC com $H = 50$ Oe para as amostras $CP1Fe_3O_4$ , $CP1Fe_3O_4@Ag1\%$ , $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$ e $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$ . ....	56
<b>Figura 4. 13:</b> Variação da temperatura em função do tempo de medida para as amostras $CP1Fe_3O_4$ , $CP2Fe_3O_4$ , $CP3Fe_3O_4$ e $CP4Fe_3O_4$ . Essas medidas foram realizadas com aplicação de um campo magnético AC de 200 G.....	57
<b>Figura 4.14:</b> Variação da temperatura em função do tempo de medida para as amostras $CP1Fe_3O_4$ , $CP1Fe_3O_4@Ag1\%$ , $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$ e $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$ . Essas medidas foram realizadas com aplicação de um campo magnético AC de 200 G. ....	58
<b>Figura 6.1:</b> Padrões de DRX para as amostras $CP3Fe_3O_4$ , $CP3Fe_3O_4@Ag1\%$ , $CP3Fe_3O_4@Ag5\%$ e $CP3Fe_3O_4@Ag10\%$ sintetizadas pelo método de co-precipitação. As barras verticais verdes e vermelhas correspondem aos padrões de DRX do $Fe_3O_4$ e da Ag (ICSD 084611 e ICSD 064994, respectivamente).....	72
<b>Figura 6.2:</b> Padrão de DRX para o teste realizado utilizando fosfato e sulfato através do método de co-precipitação da amostra $CP5Fe_3O_4$ . As barras verticais verdes correspondem ao padrão de DRX do $Fe_3O_4$ encontrado na literatura (ICSD 084611)..	73

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Algumas propriedades físicas da magnetita [14,30,36,39].....	5
<b>Tabela 4.1:</b> Nomenclaturas e descrições das amostras sintetizadas através dos métodos de decomposição térmica e co-precipitação. ....	37
<b>Tabela 4.2:</b> Valores dos tamanhos médios dos cristalitos das amostras $DTFe_3O_4$ , $DTFe_3O_4@Ag1\%$ , $DTFe_3O_4@Ag5\%$ e $DTFe_3O_4@Ag10\%$ estimados através da equação de Scherrer.....	39
<b>Tabela 4.3:</b> Valores referentes a perda de massa das amostras $DTFe_3O_4$ , $DTFe_3O_4@Ag1\%$ , $DTFe_3O_4@Ag5\%$ e $DTFe_3O_4@Ag10\%$ .....	42
<b>Tabela 4.4:</b> $T_B$ , $\sigma$ , $K_{eff}$ e $M_S$ das amostras $DTFe_3O_4$ , $DTFe_3O_4@Ag1\%$ , $DTFe_3O_4@Ag5\%$ e $DTFe_3O_4@Ag10\%$ . Esses valores foram extraídos dos ajustes realizados nas curvas ZFC/FC. Também estão presente o tamanho médio das nanoestruturas estimados a partir dos dados obtidos através da realização dos ajustes. ....	46
<b>Tabela 4.5:</b> valores dos tamanhos médios dos cristalitos referente as amostras das figuras 4.6 e 4.7 estimados pela equação de Scherrer. ....	50
<b>Tabela 4.6:</b> Valores da perda de massa das amostras sintetizadas via co-precipitação. ....	51
<b>Tabela 4.7:</b> Valores dos tamanhos dos cristalitos (estimados pela equação de scherrer), magnetização de saturação (extraída das $M_v s H$ ), variação de temperatura (extraídas das medidas de hipotermia) e SAR (estimados utilizando a equação 2.31) das amostras obtidas via co-precipitação. ....	60
<b>Tabela 6.1:</b> valores dos tamanhos médios dos cristalitos referente as amostras das figuras 6.1 e 6.2 estimados através da equação de Scherrer. ....	74

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
CAPÍTULO 1 .....	1
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Introdução e Justificativa do Trabalho.....	1
1.2. Objetivos .....	2
CAPÍTULO 2 .....	4
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1. Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) .....	4
2.2. Cobrimento de Nanopartículas.....	5
2.3. Métodos de Síntese .....	6
2.3.1. Decomposição Térmica (DT) .....	7
2.3.2. Co-precipitação (CP) .....	7
2.4. Difração de Raios X (DRX).....	8
2.4.1. Tamanho do Cristalito .....	10
2.5. Propriedades Magnéticas dos Materiais .....	11
2.5.1. Diamagnetismo .....	11
2.5.2. Paramagnetismo .....	12
2.5.3. Ferromagnetismo.....	14
2.5.4. Antiferromagnetismo .....	17
2.5.5. Ferrimagnetismo.....	18
2.5.6. Superparamagnetismo .....	19
2.6. Anisotropias Magnéticas .....	24
2.6.1. Anisotropia Magnetocristalina .....	25
2.6.2. Anisotropia de Forma.....	26
2.6.3. Anisotropia de Superfície.....	26
2.7. Hipertermia Magnética (HM).....	27
CAPÍTULO 3 .....	30

<b>3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Preparação das Amostras .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1.1. Decomposição Térmica (DT) .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1.2. Co-precipitação (CP) .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2. Técnicas de Caracterização.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2.1. Difração de Raios X (DRX).....</b>	<b>33</b>
<b>3.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....</b>	<b>33</b>
<b>3.2.3. Análises Termogravimétricas (TG) .....</b>	<b>34</b>
<b>3.2.4. Magnetometria.....</b>	<b>35</b>
<b>3.2.5. Hipertermia Magnética (HM).....</b>	<b>35</b>
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>37</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1. Decomposição Térmica (DT) .....</b>	<b>38</b>
<b>4.2. Co-precipitação (CP).....</b>	<b>47</b>
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>61</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>64</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>72</b>
<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DO MESTRADO .....</b>	<b>75</b>

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Introdução e Justificativa do Trabalho

Nos últimos anos, as nanopartículas (NP's) magnéticas têm sido alvo de muito interesse de pesquisadores, tanto devido as propriedades físicas quanto à vasta área de aplicações tecnológicas. Esses materiais nanoestruturados apresentam propriedades únicas se comparadas com os mesmos materiais em sua forma massiva (*bulk*) [1–3]. Diversos trabalhos indicam um aumento da razão superfície-volume pode levar a um decréscimo da magnetização de saturação ( $M_S$ ) com o decréscimo dessas NP's [4,5]. Entretanto, alguns pesquisadores descrevem que essa redução da  $M_S$  pode estar vinculada a presença de *spins* inclinados (*spin canting*) na superfície das partículas [6,7].

Diferentemente de materiais massivos que geralmente apresentam estruturas de multidomínios, as NP's magnéticas abaixo de um determinado tamanho crítico apresentam monodomínio magnético. Isso ocorre, porque a redução de tamanho acarreta num gasto de energia maior para a formação de paredes de domínios do que para permanecer com apenas um único domínio magnético. As partículas que apresentam tal característica podem apresentar um comportamento superparamagnético [2,8].

Ao longo das duas últimas décadas diferentes estudos têm sido realizados em nanomateriais magnéticos [9,10]. Dentre eles podemos citar: a aplicação de nanomateriais magnéticos como armazenamento de dados e na área da biomedicina [11–13]. No último caso, as NP's de  $Fe_3O_4$ , se destacam por apresentarem comportamento superparamagnético a temperatura ambiente (abaixo de um determinado tamanho), alta magnetização de saturação, baixa toxicidade e biocompatibilidade com o organismo humano [4,14]. Porém, para fins clínicos a presença desses requisitos não são suficientes, é preciso também ter baixa taxa de agregação, baixa dispersão no tamanho e alta estabilidade contra oxidação [10,13,15]. Então, para tentar minimizar o efeito de oxidação na superfície das nanopartículas, tem aumentado o interesse numa classe de materiais denominados de nanocompósitos. Estes nanomateriais apresentam mais de uma composição e pelo ao menos um dos componentes possui dimensões nanométricas. Além disso, apresentam propriedades únicas quando comparados a compósitos convencionais [16,17]. Os casos mais comuns de nanocompósitos são os materiais nanoestruturados

cobertos com camadas de polímeros ou metais, as chamadas estruturas do tipo *core-shell* [18,19].

Como o câncer vêm se tornando uma das maiores causas de morte no mundo, têm intensificado o interesse para o avanço em tratamentos, assim como, em diagnósticos dessa doença, como forma de aumentar a precisão e a eficácia com o objetivo de criar uma melhor qualidade de vida para milhares de pacientes [20]. Uma das formas que vêm sendo estudadas na última década para tais finalidades, é o uso das NP's magnéticas em tratamentos via hipertermia magnética (HM) [21], sistemas de *drug delivery* (entrega de drogas direcionadas) [22] ou em imagens de ressonância magnética (MRI) [23]. Os tratamentos via HM mais comuns são voltados contra tumores malignos no cérebro e na próstata, e o objetivo é aquecer a região doente para que as células doentes sejam mortas [20,21]. As NP's são inseridas na região afetada que em seguida é aplicado um campo magnético alternado AC, fazendo com que os momentos magnéticos oscilem continuamente e aqueçam as partículas [12,24]. Essa técnica pode gerar alguns efeitos colaterais, por isso é extremamente importante que a região de aquecimento seja pontual, e que a dosagem injetada e o tempo de exposição sejam mínimos para que não afete células sadias ao seu redor e consequentemente o paciente [25,26].

Para esse fim, as NP's precisam ter um bom controle de tamanho, distribuição de tamanhos e morfologia. Portanto, como forma de controlar essas propriedades, muitos métodos químicos vêm sendo aperfeiçoados [3,4,27]. Nos últimos anos, Meneses e colaboradores [28,29] têm desenvolvido trabalhos sobre um novo método de obtenção de NP's magnéticas utilizando sacarose e/ou glicerina como uma forma de controlar tais propriedades. Os resultados obtidos têm sido satisfatórios para produção de NP's de alguns óxidos de metais de transição e muitas das suas discussões foram utilizadas para a síntese de algumas das amostras estudadas nessa dissertação.

## 1.2. Objetivos

- Sintetizar nanopartículas de  $Fe_3O_4$  puras (NP's semente) e com diferentes concentrações de prata ( $Fe_3O_4@Ag$ ), utilizando os métodos de decomposição térmica e co-precipitação.
- Fazer um estudo comparativo entre os dois métodos de síntese.
- Estudar as propriedades estruturais e magnéticas.



- Aplicar um modelo teórico nas curvas *Zero Field Cooling – Field Cooling* (ZFC/FC) para determinar a dependência da camada de prata com a anisotropia magnética das amostras estudadas.
- Otimizar as nanopartículas sementes (controle de tamanho e aumento da magnetização de saturação em função da temperatura de calcinação) e inserir diferentes concentrações de Ag nessas NP's, para possíveis aplicações via hipertermia magnética.
- Realizar análises de hipertermia magnética e estimar a taxa de absorção específica (SAR) das amostras.

## CAPÍTULO 2

### 2. REVISÃO DA LITERATURA

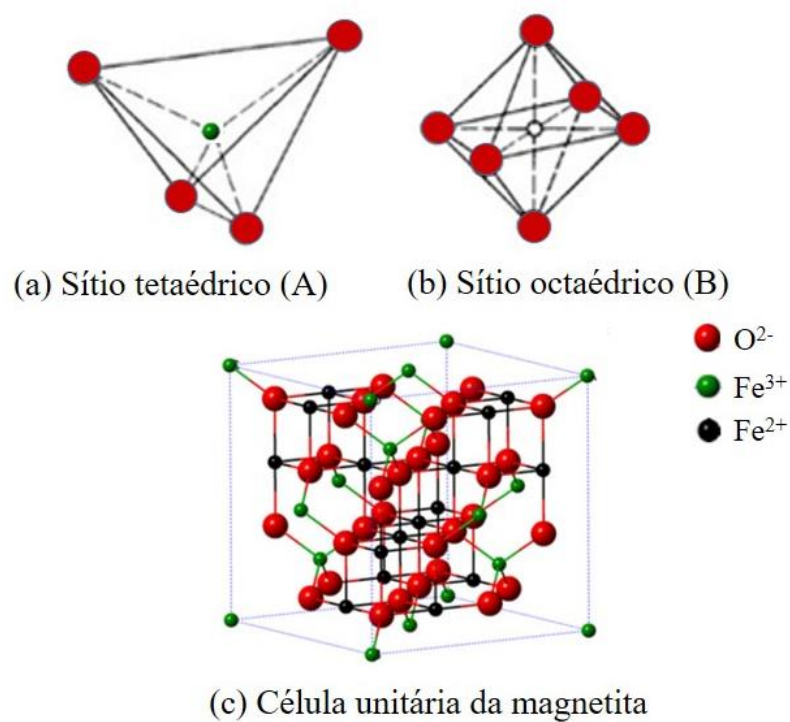
#### 2.1. Magnetita ( $Fe_3O_4$ )

Existem diversas formas de óxidos de ferro encontrados na natureza, sendo que os mais comuns são a hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ), magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ). Através de tratamentos térmicos, esses materiais podem apresentar transições de fases estruturais [4,14,30].

Nos últimos anos, muitos trabalhos vêm apresentando metodologias simples e eficientes para obtenção de nanopartículas de magnetita de diferentes formas e tamanhos [27,31–33]. A maioria dessas NP's são voltadas para aplicações na biomedicina [3,12,34].

A magnetita é o primeiro material magnético conhecido pelo homem [35]. Trata-se de um material magnético de cor preta, ferrimagnético, com alta biocompatibilidade e que contém cátions ( $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ) e ânions ( $O^{2-}$ ) em sua composição química. Esse mineral possui sistema cristalino cúbico de face centrada (*fcc*), estrutura cristalina do tipo espinélio inversa e grupo espacial *Fd3m* [36]. Sua estrutura é formada por dois tipos de sítios de coordenação, os sítios tetraédricos (representados pela letra A), que possui esse nome porque o cátion está localizado no centro de um tetraedro de vértices compostos por íons de oxigênio, e os sítios octaédricos (representado por B), assim denominado por possuir oxigênios ocupando os vértices de um octaedro e cátions ocupando os espaços entre eles. Os sítios A são ocupados pelos cátions  $Fe^{3+}$  com quatro ânions ao seu redor, enquanto que os sítios B são ocupados tanto pelos cátions  $Fe^{2+}$  quanto pelos  $Fe^{3+}$  e seis ânions a sua volta [35,36]. Apenas 1/8 dos 64 sítios A e 1/2 dos 32 sítios B são ocupados por esses cátions [37]. As representações desses sítios e da estrutura cristalina da magnetita são mostradas na Figura 2.1.

O átomo de Fe tem configuração eletrônica  $[Ar]3d^64s^2$ , com 4 elétrons desemparelhados na camada *d*, que faz com que apresente um momento magnético, enquanto os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  possuem 4 e 5 elétrons desemparelhados, respectivamente. Na estrutura cristalina do  $Fe_3O_4$ , esses íons são dispostos nos sítios (A e B) e os momentos magnéticos dos íons  $Fe^{3+}$  são orientados antiparalelamente nos sítios A e B, fazendo com que se cancelem e o momento magnético resultante seja devido a somente o  $Fe^{2+}$ . Este íon possui um momento magnético dado por  $4 \mu_B$  e resulta em um comportamento ferrimagnético [36,38].



**Figura 2.1:** Ilustração da estrutura cristalina da magnetita e seus sítios. (a) Representação do sítio A, (b) Representação do sítio B. Figura adaptada da referência [35] e (c) Representação da célula unitária do  $Fe_3O_4$  [30].

Os valores de alguns parâmetros estruturais e magnéticos da magnetita extraídos da literatura são mostrados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1:** Algumas propriedades físicas da magnetita [14,30,36,39].

Propriedades Físicas	
Parâmetros de rede ( $\text{\AA}$ )	8,396
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	5,18
Temperatura de Curie (K)	850 - 860
Magnetização de saturação em 300 K ( $\text{emu/g}$ )	92 - 100
Constante de anisotropia ( $\text{erg/cm}^3$ )	$(1,35 - 3,00) \cdot 10^5$
Número atômico (Z)	8

## 2.2. Cobrimento de Nanopartículas

Nanopartículas de óxido de ferro sozinhas possuem uma alta atividade química e modificam facilmente sua superfície quando expostas no ar, o que resulta em mudanças

em suas propriedades, principalmente a magnética. Portanto, para aplicação na biomedicina, por exemplo, se faz necessário o seu revestimento [4]. Nanomateriais com mais de uma composição têm sido alvo de muito interesse nos últimos anos, devido a possibilidade destes apresentarem funcionalidades especiais [18,40–42].

O revestimento das NP's magnéticas faz com que fatores como: o aumento na estabilidade, elevação de biocompatibilidade, manutenção de propriedades magnéticas, aumento da dispersão das NP's, redução de oxidação em nanopartículas semente e possibilidade de NP's unirem-se a ligandos biológicos, sejam atingidos e consigam suprir os principais requisitos para aplicações biomédicas [24,30,40,41].

Ao cobrir nanopartículas, além de obter compostos que apresentem estruturas do tipo *core-shell* (núcleo-casca), é possível também obter NP's com duas estruturas distintas (dímeros) ou estrutura de matriz. Esta última pode ser do tipo mosaico (uma matriz com diversas NP's no seu interior) ou *shell-core* (casca-núcleo), também conhecida por estrutura do tipo flor [4].

As NP's do tipo *core-shell* apresentam estruturas que são geralmente formadas por um núcleo de materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, principalmente partículas de óxido de ferro, cobertos com uma camada de substâncias não metálicas ou metálicas, especialmente metais nobres, como ouro (Au) e prata (Ag) [43,44]. No caso específico da inserção da Ag nas NP's, quando aplicadas em doses adequadas, faz com que os compostos, além de apresentarem aplicabilidade na biomedicina seja no tratamento ou diagnóstico de tumores, também apresentem propriedades antibacterianas [19,45,46].

### **2.3. Métodos de Síntese**

Ao longo dos anos, as nanopartículas magnéticas vêm despertando grande interesse nas áreas da engenharia e biomedicina, devido a sua vasta área de aplicação tecnológica [12,25,47]. Um fato interessante, é que a depender do método de síntese dessas NP's há alteração em suas propriedades estruturais, como por exemplo, tamanho e morfologia [48]. Sendo que as mudanças nessas propriedades irão proporcionar alterações em outras propriedades físicas, por exemplo a magnética. Portanto, é necessário que o método de preparação além de ser eficaz no controle da distribuição de tamanhos e morfologia, proporcione reprodutibilidade e apresente um baixo custo. Dentre os diversos métodos que têm sido utilizados para preparação dessas NP's podemos destacar os mais comuns: decomposição térmica [10,27,40,49], co-precipitação [29,50–52] e hidrotérmica [14,53]. O último surge como um método intermediário aos métodos

de decomposição térmica e co-precipitação, pois apresenta um bom controle na distribuição, limitando apenas na temperatura a qual o reator pode ser submetido.

### **2.3.1. Decomposição Térmica (DT)**

Esse método consiste na decomposição térmica (DT) de precursores organometálicos, com a presença de um agente redutor e de ligantes, cujo objetivo desse último é o de tornar as NP's cobertas com material orgânico para possíveis cobrimentos das mesmas com metais. É um método que apresenta alto custo para a produção das partículas, porém, oferece um bom controle no tamanho e na distribuição de tamanhos das partículas [10,54].

O tamanho das nanopartículas podem ser controlados variando a temperatura de reação ou os precursores metálicos. Nesse tipo de método, as nanopartículas geralmente são dispersas em solventes apolares ou fracamente polares, como por exemplo hexano e tolueno [10].

Segundo Alves [54], o fato da reação acontecer em alta temperatura faz com que facilite a remoção de possíveis defeitos cristalinos e resulte em partículas magnéticas de alta qualidade. Sendo assim, as NP's produzidas podem apresentar um grande potencial para aplicação em nanodispositivos magnéticos e em aplicações biomagnéticas [10].

### **2.3.2. Co-precipitação (CP)**

O método de co-precipitação consiste na dissolução de sais (nitratos, sulfatos, cloretos) em um meio aquoso a temperatura ambiente. A solução é mantida em constante agitação magnética e precipitada pela adição de uma solução base [50], a qual é também utilizada para o controle do pH. A magnetita pode ser preparada adicionando uma base a uma mistura aquosa de cloretos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , com uma razão molar de 1:2 [55].

O controle de tamanho, forma e composição das nanopartículas dependem do tipo de sais utilizados, razão molar dos íons, pH e da força iônica do meio [55].

O método de co-precipitação é um método simples, apresenta baixo custo, mas não oferece um bom controle na distribuição de tamanhos. Porém, segundo Lima e colaboradores [29], a inserção de precursores orgânicos (sacarose e glicerina) faz com que ocorra um melhor controle no tamanho e na forma dos cristalitos. Com base nessas discussões, o procedimento para obtenção das amostras pelo método de co-precipitação desse trabalho foi de forma muito similar ao realizado por Lima e colaboradores, porém com modificações em alguns parâmetros. A descrição detalhada para obtenção dessas amostras está presente na seção 3.1.2.

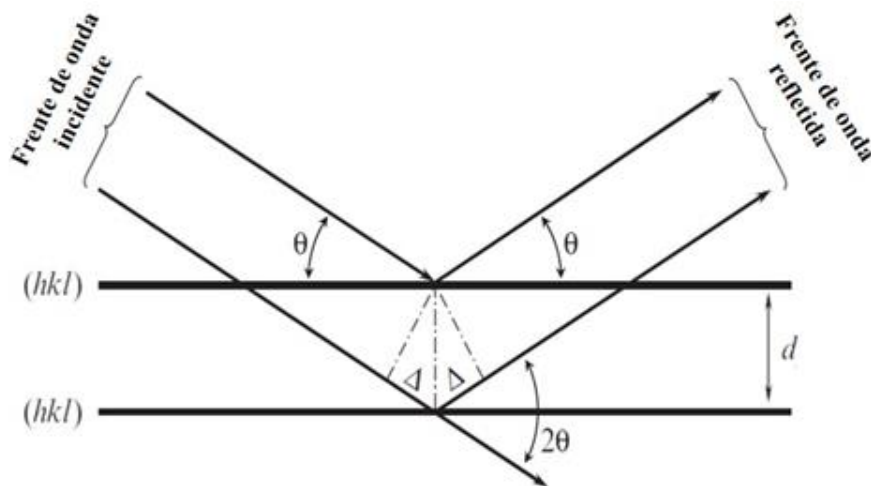
## 2.4. Difração de Raios X (DRX)

Os raios X foram descobertos por volta de 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen [56]. O método mais comum para sua produção é através de um tubo de raios X, e pode ocorrer através da desaceleração de elétrons que originam um espectro contínuo ou através da colisão entre elétrons que possuem alta energia (acelerados por um alto potencial elétrico) com um alvo de metal (ânodo). Ao atingir o ânodo, os elétrons das camadas mais internas são ejetados e a vacância é preenchida pelos das camadas mais externas, liberando fótons de raios X [57,58].

Ao realizar um estudo mais detalhado, descobriu-se que os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimentos de onda da ordem de  $10^{-10}$  m e energia em torno de  $10^4$  eV, além de serem altamente penetrantes, invisíveis e se propagarem em linha reta. Considerando que os cristais apresentam distâncias interplanares da ordem desse comprimento (angstroms), Laue por volta de 1912, descobriu que um cristal serviria como uma rede de difração para os raios X, o que acarretou na demonstração da natureza ondulatória dessa radiação [58].

Após essa descoberta, os físicos W. H. Bragg e W. L. Bragg, pai e filho, desenvolveram uma relação matemática (equação 2.1) para expressar as condições necessárias para ocorrência da difração de raios X em cristais. Esta equação, estabelece relações entre os ângulos de difração (ângulo de Bragg), comprimento de onda e espaçamento interplanar do cristal [57,58].

Segundo Bragg, a difração de raios X poderia ser explicada fazendo uma analogia a reflexão em espelhos. A Figura 2.2 mostra a dedução feita por ele e nela estão contidos planos cristalinos paralelos entre si e espaçados a uma distância  $d$ . Nestes, são incididos feixes de raios X que formam um ângulo  $\theta$  entre o feixe incidente e os planos ( $hkl$ ). Este ângulo é o mesmo formado entre os feixes refletidos e os planos cristalinos, enquanto que  $2\theta$  é o ângulo entre os feixes incidentes e difratados [57].



**Figura 2.2:** Ilustração geométrica da Lei de Bragg [57].

A diferença de caminho entre os feixes incidentes ou refletidos é determinada através da distância interplanar, que é descrita por  $\Delta = d \sin \theta$ . Porém, a diferença total é o dobro desta, ou seja,  $2\Delta$ . Para que ocorra interferência construtiva, condição necessária para os picos de difração serem formados,  $2\Delta$  deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda ( $2\Delta = n\lambda$ ). Esta condição é descrita pela relação conhecida como lei de Bragg [57]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

Onde  $n$  é um número inteiro (conhecido pela ordem de reflexão),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $d$  a distância entre os planos cristalinos e  $\theta$  o ângulo de Bragg.

Quando ocorre o fenômeno da difração, deve-se considerar que pode haver: dispersão coerente (espalhamento Thomson), onde o comprimento de onda depois da interação possui o mesmo valor do incidente, dispersão incoerente (espalhamento Compton), onde o comprimento de onda do feixe disperso é maior do que o incidente ou absorção de raios X. Porém, o espalhamento de raios X é próximo ao de Thomson [56,57].

Os padrões de difração de raios X geralmente são representados por gráficos das intensidades difratadas em função do ângulo de Bragg  $2\theta$ . Os picos são descritos por componentes, como: posição, intensidade e forma. Onde, as posições são estabelecidas pela lei de Bragg, e depende de fatores como: parâmetros de rede, comprimento de onda da radiação utilizada, fator de temperatura e alinhamento da amostra [57]. A intensidade é uma função da periodicidade dos centros espalhadores (átomos) que formam células unitárias. Dentro da expressão que descreve a intensidade do feixe difratado, estão

inclusos o fator de polarização, fator de multiplicidade, fator de Lorentz, fator de absorção, fator de temperatura e principalmente o fator de estrutura.

A forma do pico é representada por uma função perfil que está relacionada com a cristalinidade, desordem, defeitos, tamanho do cristalito e geometria do equipamento. As funções perfil mais utilizadas, são: Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt. Porém, a forma dos picos de Bragg reais raramente são descritas por distribuições gaussianas ou lorentziana, sendo melhor representados como uma combinação de ambas, ou seja, pela função Pseudo-Voigt. Com base nessas discussões, podemos concluir que a formação do padrão como um todo é definida através de parâmetros instrumentais e estruturais das amostras [57,58].

#### 2.4.1. Tamanho do Cristalito

Em 1918, Scherrer deduziu uma relação (equação 2.2) para estimar o tamanho médio de pequenos cristais, a partir da largura à meia altura (FWHM) do pico de difração [58,59].

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.2)$$

Essa relação é conhecida como equação de Scherrer.  $k$  é um coeficiente que depende da forma do cristal, estrutura cristalina e planos cristalinos e, geralmente varia entre 0,89 e 1,39 [60];  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente;  $\beta$  a largura à meia altura e  $\theta_B$  é o ângulo de Bragg.

Ao utilizar essa equação o valor de  $\beta$  precisa ser corrigido, pois este possui efeitos instrumentais que podem influenciar no tamanho real da largura do pico, consequentemente no tamanho do cristalito. Um método para fazer essa correção é utilizar uma amostra padrão que quase não apresente imperfeições e que possua partículas de tamanhos grandes, para que a FWHM seja apenas devido a efeitos instrumentais [61]. Uma amostra muito utilizada para essa finalidade é o hexaboreto de lantânio ( $LaB_6$ ). Sendo assim, o parâmetro  $\beta$  é corrigido usando a equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (2.3)$$

Importante ressaltar que a equação de Scherrer dá apenas uma estimativa aproximada do tamanho do cristalito, já que ela não considera a micro deformação causada pelos defeitos das redes cristalinas, os chamados *microstrain* ( $\epsilon$ ) [56].



## 2.5. Propriedades Magnéticas dos Materiais

A história do magnetismo iniciou a milhares de anos com a descoberta do primeiro mineral magnético, chamado de magnetita [35]. Essa pedra possui propriedades de um ímã natural, ou seja, tem a capacidade de atrair fragmentos de ferro.

Os materiais são compostos por átomos com muitos elétrons, sendo que cada um gira sobre seu próprio eixo e move-se em sua própria órbita. O movimento do elétron em torno do núcleo do átomo pode ser do tipo orbital ou de *spin*, e cada um possui um momento magnético associado a ele. Estes, são os momentos de dipolo magnético orbital e de *spin*, gerando o momento magnético total que é dado pela contribuição de ambos [35].

As propriedades magnéticas da matéria surgem dos momentos magnéticos de elétrons que estão presentes em camadas incompletas dos átomos e dos que estão desemparelhados na banda de condução [62]. Sendo assim, o comportamento magnético através da aplicação de um campo magnético externo é determinado pela resposta obtida de seus dipolos e pela natureza da interação entre eles. A grandeza física que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização,  $\vec{M}$ , que é representado pela razão entre o somatório dos momentos de dipolo magnético ( $\vec{\mu}_i$ ) e o volume ( $V$ ) [63].

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.4)$$

Uma das formas de caracterizar as propriedades magnéticas de um material, é através da maneira em que a magnetização varia com o campo magnético ( $H$ ), por meio de uma relação adimensional (equação 2.5) chamada de susceptibilidade magnética [35]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.5)$$

A susceptibilidade, nada mais é do que a resposta da magnetização a aplicação de um campo magnético externo. Essa grandeza física, caracteriza os materiais magnéticos como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [62]. A discussão dessas propriedades serão apresentadas a seguir.

### 2.5.1. Diamagnetismo

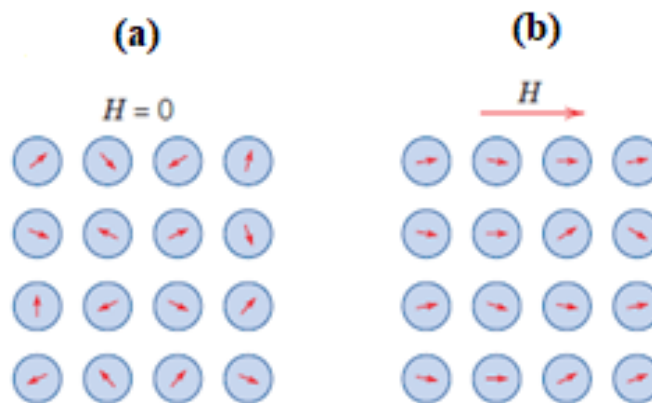
Materiais diamagnéticos apresentam susceptibilidade pequena, negativa e independente da temperatura [62]. Do ponto de vista clássico, a origem do diamagnetismo pode ser explicada através da lei de Lenz, onde a ação de um campo magnético no

movimento orbital de um elétron reduz a corrente efetiva da órbita, que produz um momento magnético que se opõe ao campo magnético aplicado [35,64].

Todos os materiais apresentam um grau de comportamento diamagnético, porém na maioria dos casos este é desprezível devido a predominância de outro tipo de comportamento magnético [64]. Os materiais que apresentam esse tipo de magnetismo não possuem dipolos magnéticos permanentes, ou seja, os átomos possuem camadas eletrônicas completas [63].

### 2.5.2. Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos são compostos por átomos que possui camadas eletrônicas semipreenchidas, fazendo com que apresentem momentos magnéticos permanentes, porém não há uma interação forte entre eles [63]. Esses momentos, são independentes entre si e na ausência de um campo magnético aplicado apontam em direções aleatórias (Figura 2.3.a), que resulta em uma magnetização nula. Ao aplicar um campo magnético (Figura 2.3.b), os momentos magnéticos tendem a se alinhar paralelamente na direção desse campo, fazendo com que a magnetização resultante seja diferente de zero e apresente uma susceptibilidade positiva [64].



**Figura 2.3:** Comportamento dos momentos magnéticos em um material paramagnético. (a) sem campo magnético aplicado e (b) com campo magnético aplicado [65].

Através de estudos em diversas substâncias, Pierre Curie descobriu que a susceptibilidade magnética em materiais paramagnéticos varia com o inverso da temperatura, a partir da relação:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.6)$$

Essa relação é denominada lei de Curie, e  $C$  é a constante de Curie. Porém, mais tarde foi comprovado que essa lei é um caso especial da lei mais geral, conhecida por lei

de Curie-Weiss (equação 2.7). Onde  $\Theta$  é uma constante que possui dimensões de temperatura, mas que apresenta valor igual a zero em substâncias que obedecem a lei de Curie [35].

$$\chi = \frac{C}{(T - \Theta)} \quad (2.7)$$

A magnetização de materiais paramagnéticos pode ser calculada através da teoria clássica do paramagnetismo. Essa teoria, foi elaborada em 1905 por Paul Langevin e é representada pela função de Langevin (equação 2.8) [36].

$$\frac{M}{M_s} = \coth a - \frac{1}{a} = L(a) \quad (2.8)$$

Onde  $a = \mu H / k_B T$  e  $M_s$  é a magnetização de saturação do sistema, ou seja, corresponde ao alinhamento perfeito de todos os momentos magnéticos na direção do campo. Geralmente, a função de Langevin é representada por uma série de potências:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \quad (2.9)$$

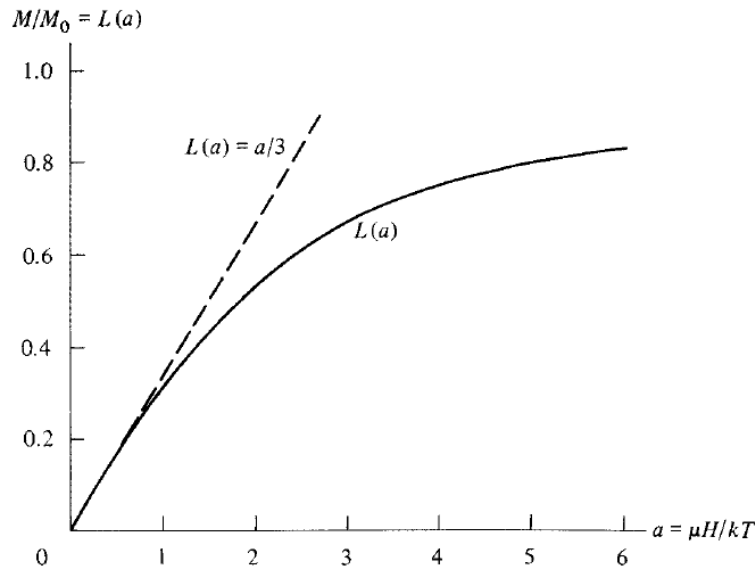
A Figura 2.4 mostra o comportamento de  $L(a)$  em função de  $a$ . Para valores grandes de  $a$ , ou seja, para altos campos ou baixas temperaturas,  $L(a)$  tende a 1. Já para valores pequenos de  $a$ , ou seja, baixos campos ou altas temperaturas,  $L(a)$  tende a uma linha reta com inclinação de 1/3. A equação para representar a magnetização total considerando essa última situação, torna-se:

$$M = \frac{n\mu a}{3} = \frac{n\mu^2 H}{3k_B T} \quad (2.10)$$

e a susceptibilidade:

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3k_B T} \quad (2.11)$$

Portanto, através da equação 2.11 podemos concluir que a susceptibilidade magnética é inversamente proporcional a temperatura, como visto na lei de Curie (equação 2.6).



**Figura 2.4:** Representação gráfica da função de Langevin para um material paramagnético, avaliando valores grandes e pequenos de  $a$  [35].

A teoria de Langevin leva a duas conclusões [35]:

- A saturação ocorre para grandes valores de  $a$ ;
- Para pequenos valores de  $a$ ,  $M$  varia linearmente com  $H$ .

### 2.5.3. Ferromagnetismo

Outra classe de materiais magnéticos, são os ferromagnéticos que possuem magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético aplicado e sua susceptibilidade é alta e positiva. Isso ocorre porque seus momentos magnéticos são todos alinhados na mesma direção, fazendo com que apresente susceptibilidade positiva e de alta intensidade [63,64]. Acima de uma determinada temperatura, denominada de temperatura de Curie ( $T_C$ ), o ordenamento magnético desses materiais desaparecem e eles tornam-se paramagnéticos, com susceptibilidade seguindo a lei de Curie-Weiss (equação 2.7) [35].

Em 1907, Pierre Weiss propôs um modelo teórico considerando que cada dipolo magnético atômico sofre a ação de um campo magnético efetivo criado por momentos magnéticos vizinhos. Esse campo efetivo foi denominado de campo molecular ( $H_m$ ), e é responsável pela magnetização espontânea presente em sistemas ferromagnéticos, além de ser diretamente proporcional à magnetização [62,63].

Mais tarde, por volta de 1928, a origem física do campo molecular foi explicada por Heisenberg, quando mostrou através da mecânica quântica que este campo possui forte influência de uma força de origem eletrostática, denominada de força de troca. Essa

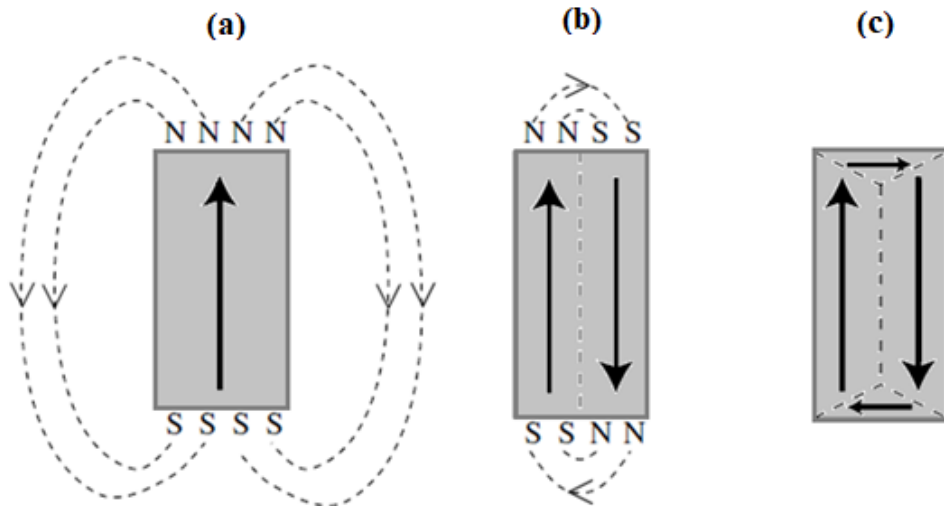
força depende da orientação relativa entre *spins* vizinhos e é uma consequência do princípio de exclusão de Pauli [35,37]. A energia de troca entre os *spins* de dois átomos *i* e *j* é dada por:

$$E_{ex} = -2J_{ex} S_i \cdot S_j = -2J S_i \cdot S_j \cos\phi \quad (2.12)$$

Onde  $J_{ex}$  é a integral de troca e  $\phi$  é o ângulo entre os *spins*. Se  $J_{ex}$  for positivo, a energia de troca é minimizada quando os *spins* forem paralelos entre si, condição necessária para presença do ferromagnetismo.

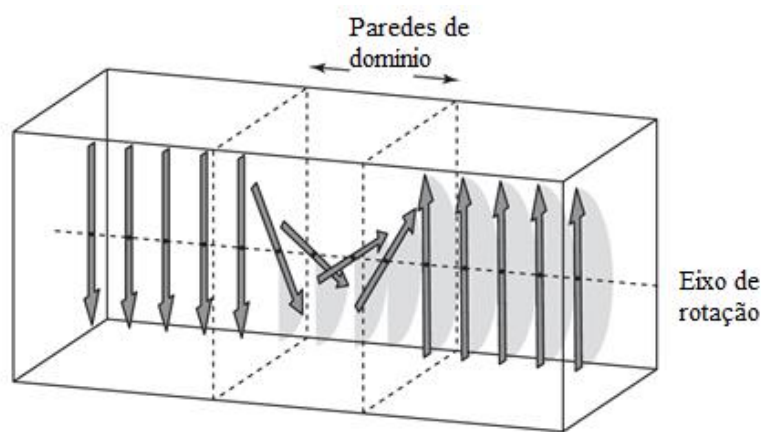
Segundo Weiss, a ausência de magnetização em materiais ferromagnéticos pode ser explicada pelo fato destes materiais serem divididos em várias regiões pequenas, chamadas de domínios magnéticos. Cada um destes possui momentos magnéticos alinhados entre si. Porém, eles estão organizados em direções diferentes por todo o material, fazendo com que a magnetização resultante seja nula [35].

A formação de domínios magnéticos (Figura 2.5) faz com que a energia magnética total em materiais ferromagnéticos seja minimizada. Na Figura 2.5.a temos uma situação onde mostra um material que possui apenas um único domínio e que se comporta como um ímã. Ao seu redor, é gerado um campo magnético que possui direção oposta à da sua magnetização. Este é denominado de campo desmagnetizante ( $H_d$ ) e mantém uma energia magnetostática elevada. A medida que o material é dividido em domínios magnéticos (Figura 2.5.b) essa energia é reduzida, e será ainda menor (Figura 2.5.c) quando houver formação de domínios de fechamento (domínios horizontais na parte superior e inferior do material) [37].



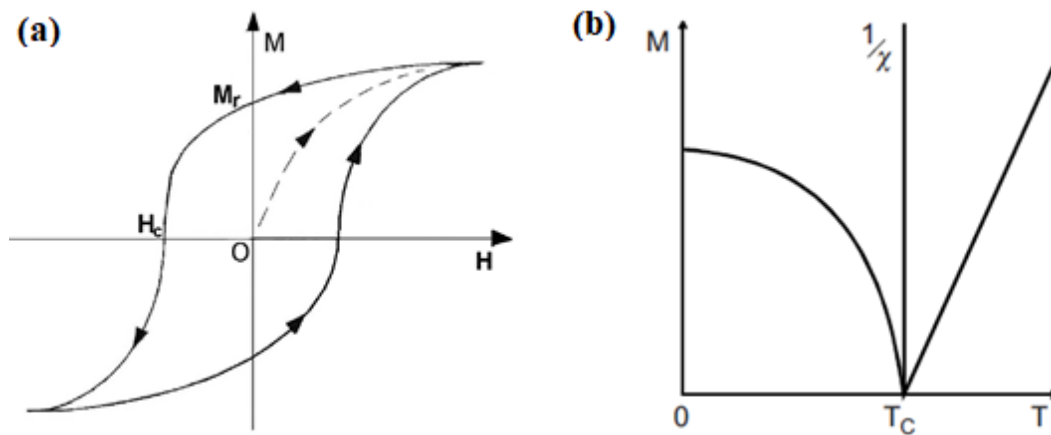
**Figura 2.5:** Ilustração da redução da energia magnetoestática devido a formação de domínios em um material ferromagnético. Adaptada da referência [37].

A fronteira entre os domínios da Figura 2.5 (b e c) não pode ocorrer de forma brusca, pois isso demandaria uma alta energia de troca. Sendo assim, surge uma região intermediária onde a orientação dos momentos magnéticos varia gradativamente, e é denominada de parede de domínio ou parede de Bloch (Figura 2.6) [63]. Porém, essa mudança gradual faz com que muitos dos momentos magnéticos apontem para fora das direções fáceis, aumentando assim a energia de anisotropia. Enquanto a energia de troca tenta fazer a parede o mais larga possível, a energia de anisotropia tenta diminuir essa largura. Como resultado dessa concorrência, a parede em geral tem uma largura diferente de zero e uma estrutura definida [35].



**Figura 2.6:** Ilustração da mudança de direção dos momentos magnéticos em uma parede de domínio [37].

A forma da curva de magnetização em função do campo magnético aplicado de materiais ferromagnéticos (Figura 2.7.a) é determinada pelo comportamento dos domínios magnéticos. O aumento da magnetização está relacionado as rotações dos momentos magnéticos e deslocamentos das paredes de domínios. A curva pontilhada corresponde a um material que inicialmente encontra-se desmagnetizado, e é chamada de curva virgem. Ao aplicar um campo magnético, a magnetização aumenta até atingir um valor máximo, chamado de magnetização de saturação. Ao retirar o campo, ainda há um valor finito de  $M$ , que é denominado de magnetização remanente ( $M_r$ ). Aumentando  $H$  no sentido oposto,  $M$  diminui gradualmente e só é completamente anulada quando é aplicado um determinado campo, denominado de campo coercivo ( $H_c$ ). Essa curva mostrada na Figura 2.7.a, também é conhecida como ciclo de histerese, característica em materiais ferromagnéticos [63].



**Figura 2.7:** (a) Curva de histerese característica de materiais ferromagnéticos [66]. (b) Representação da variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade ( $1/\chi$ ) em função da temperatura [62].

A figura 2.7.b mostra o comportamento da magnetização espontânea e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura. Em  $T = 0$ ,  $M$  corresponde ao valor de  $M_S$  do sistema, já que todos os momentos magnéticos estão alinhados. O aumento da temperatura gera uma agitação térmica dos momentos e faz com que  $M$  seja reduzida até atingir a temperatura de Curie [63]. Nessa temperatura ocorre a transição de fase, ou seja, o sistema sai de um estado ordenado (ferromagnético) para um estado desordenado (paramagnético), pois a energia térmica predomina sobre a de ordenamento [35].

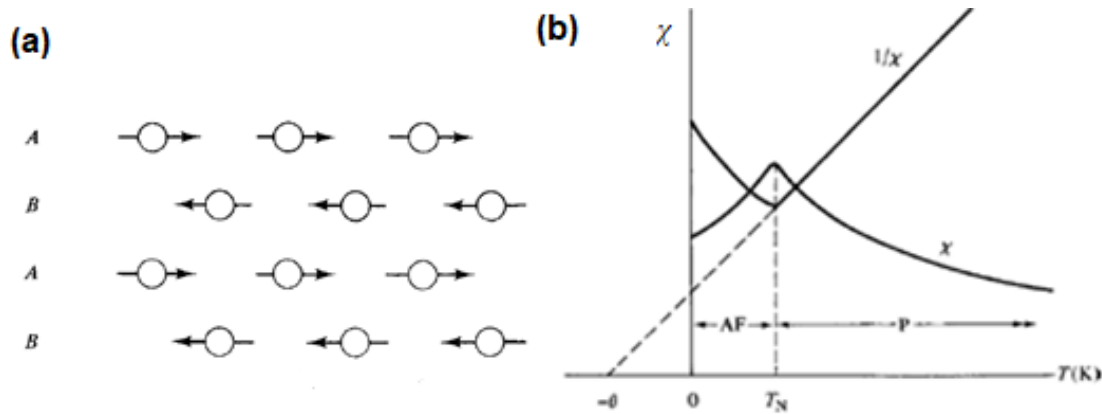
#### 2.5.4. Antiferromagnetismo

Em materiais antiferromagnéticos os momentos magnéticos são alinhados antiparalelamente entre si, de forma que a magnetização resultante é nula. Isso ocorre, porque a interação de troca entre os momentos magnéticos vizinhos é negativa [63]. A Figura 2.8.a mostra esse tipo de ordenamento através de uma rede de íons magnéticos num cristal, que possui uma quebra em duas sub-redes, chamadas de A e B. Através dessa figura podemos perceber que mesmo os íons magnéticos sendo espontaneamente magnetizados, há um segundo conjunto também magnetizado espontaneamente, porém na direção oposta, fazendo com que não apresente magnetização espontânea líquida [35,37].

Esses materiais apresentam susceptibilidade pequena e positiva, e a variação de  $\chi$  com a temperatura é mostrada na Figura 2.8.b. A medida que a temperatura diminui,  $\chi$  aumenta, atingindo um valor máximo em uma determinada temperatura, denominada de temperatura de Néel ( $T_N$ ). Esta desempenha o mesmo papel da temperatura de Curie, ou

seja, nesse ponto ocorre uma transição de fase de um estado antiferromagnético para um estado paramagnético.

A Figura 2.8.b também mostra um gráfico de  $1/\chi$  com relação a  $T$ , que apresenta um comportamento linear acima de  $T_N$  e extrapola para um determinado valor de temperatura [35]. Sendo assim, acima de  $T_N$ , o comportamento da susceptibilidade é descrito pela lei de Curie-Weiss (equação 2.7), mas com um valor de  $\theta$  negativo. Esse valor, é devido a existência de um campo molecular de Weiss também negativo, que faz com que os momentos se alinhem antiparalelamente [37].



**Figura 2.8:** (a) Representação dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético com sub-redes A e B. (b) Dependência de  $\chi$  e  $1/\chi$  com a temperatura para um material antiferromagnético. AF = antiferromagnético e P = paramagnético [35].

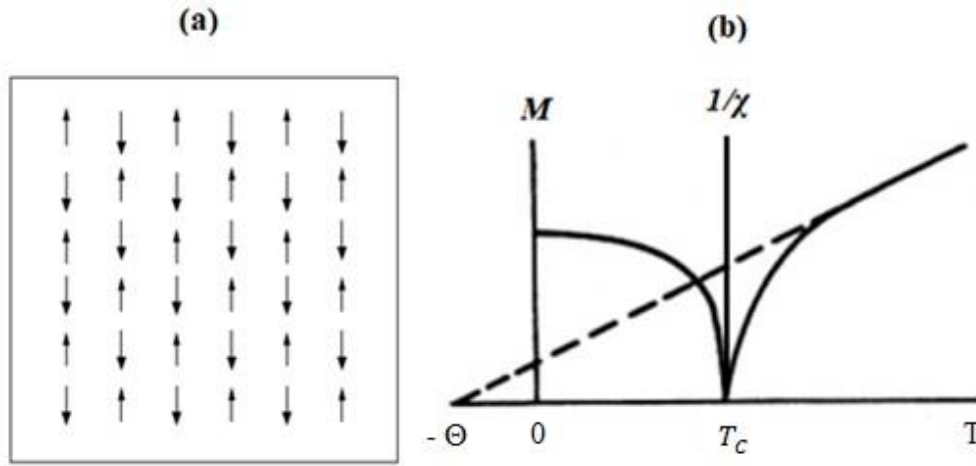
### 2.5.5. Ferrimagnetismo

Assim como os materiais ferromagnéticos, os ferrimagnéticos exibem magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. No entanto, microscopicamente esses materiais apresentam propriedades parecidas à dos antiferromagnéticos, pois seus momentos magnéticos também são alinhados de forma antiparalela. A explicação para existência dessa magnetização espontânea é porque os momentos magnéticos das sub-redes possuem diferentes magnitudes, como podemos notar na Figura 2.9.a [35,63].

Comparando as Figuras 2.7.b e 2.9.b é possível perceber algumas diferenças na forma das curvas de magnetização dos materiais ferromagnéticos para os ferrimagnéticos [37]. Além disso, o inverso da susceptibilidade magnética desses materiais extrapolam para um valor de  $\theta < 0$ . No gráfico da Figura 2.9.b, na temperatura de Curie, o material passa de um ordenamento ferrimagnético para um paramagnético [35].



As substâncias ferrimagnéticas mais importantes e mais utilizadas em aplicações tecnológicas, são as ferritas e os óxidos de ferro [35]. As ferritas, são nomeadas dessa forma por possuírem uma estrutura cristalina semelhante ao *spinel* natural  $Mg.Al_2O_4$  [63]. Elas são representadas pela fórmula química  $MOFe_2O_3$ , onde  $M$  é um íon de metal divalente, do tipo:  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  e podem existir em dois tipos de estruturas, a cúbica ou a hexagonal [35,37]. Sendo assim,  $Fe_3O_4$  também é conhecida como uma ferrita de Fe e suas principais características foram discutidas na seção 2.1.



**Figura 2.9:** (a) Ordenamento dos momentos magnéticos de um material ferrimagnético [37]. (b) Representação do comportamento de  $M$  e  $1/\chi$  em função da temperatura para um material ferrimagnético. Adaptada da referência [67].

### 2.5.6. Superparamagnetismo

Em 1930, Frenkel e Dorfman preveram pela primeira vez a existência de partículas com tamanhos reduzidos que possui um único domínio magnético, ou monodomínio [2,68]. Alguns anos depois, em 1959, foi introduzida por Bean e Livingston a teoria do Superparamagnetismo. Essa teoria considera partículas que apresentam monodomínio magnético. Abaixo de um determinado tamanho, chamado de tamanho crítico, não é mais favorável energeticamente a divisão em domínios magnéticos (Figura 2.5), pois a energia necessária para essa divisão é maior do que para permanecer com um único domínio e o sistema se comporta como um pequeno ímã permanente [2].

O superparamagnetismo considera partículas que possui inúmeros momentos magnéticos apontando numa mesma direção e que giram de forma coerente, devido a força de troca. O momento magnético total é representado por um único vetor clássico, com magnitude,  $\mu = \mu_{at}N$ , onde  $\mu_{at}$  é o momento magnético atômico e  $N$  o número de átomos magnéticos. Sendo assim, como o próprio nome já diz, o superparamagnetismo

possui as mesmas propriedades do paramagnetismo (seção 2.5.2), tendo apenas uma única diferença, que é a presença de partículas com monodomínio magnético. Este pode assumir qualquer direção e possui alta intensidade, com tamanho da ordem de milhares magnétons de Bohr ( $10^3$ - $10^5$ ) e geralmente é chamado de supermomento [8].

Como nesses sistemas o momento magnético total pode assumir qualquer direção, eles possuem um tratamento clássico do paramagnetismo e o seu comportamento magnético é bem descrito pela função de Langevin (equação 2.8) [2,8].

Partículas com monodomínio possui propriedades anisotrópicas (seção 2.6) [68]. Considerando uma partícula de volume  $V$  e anisotropia uniaxial, a energia associada a essa anisotropia será dada por:

$$E = KV \sin^2 \theta \quad (2.13)$$

Onde  $K$  é a constante de anisotropia uniaxial,  $V$  o volume da partícula e  $\theta$  o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o momento magnético da partícula.

Analisando a equação 2.13 é possível perceber que há dois mínimos de energia, um em  $\theta = 0^\circ$  e outro em  $\theta = 180^\circ$ , que são separados por uma barreira de energia dada por  $KV$ . A Figura 2.10 (a e b) mostra um sistema de eixos de uma partícula que possui um único domínio magnético e anisotropia uniaxial, e a variação da energia de anisotropia em relação a direção do momento magnético total, com campo aplicado (linha pontilhada) e sem aplicação de um campo (linha sólida) [2,8].

Quando a energia térmica do sistema que é dada por  $k_B T$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzman, é menor do que a energia de anisotropia, ou seja,  $k_B T \ll KV$ , a partícula encontra-se no estado bloqueado, e o momento magnético não consegue sair de um estado de mínima energia para o outro. Porém, quando  $k_B T \gg KV$ , a energia é suficiente para vencer a barreira e a partícula encontra-se desbloqueada, ou seja, no estado superperamagnético [2].

Ao aplicar um campo magnético, o vetor magnetização se desloca do seu eixo fácil na direção desse campo (Figura 2.10.a), e a energia total de cada partícula em um conjunto de partículas que possui anisotropia uniaxial é dada por:

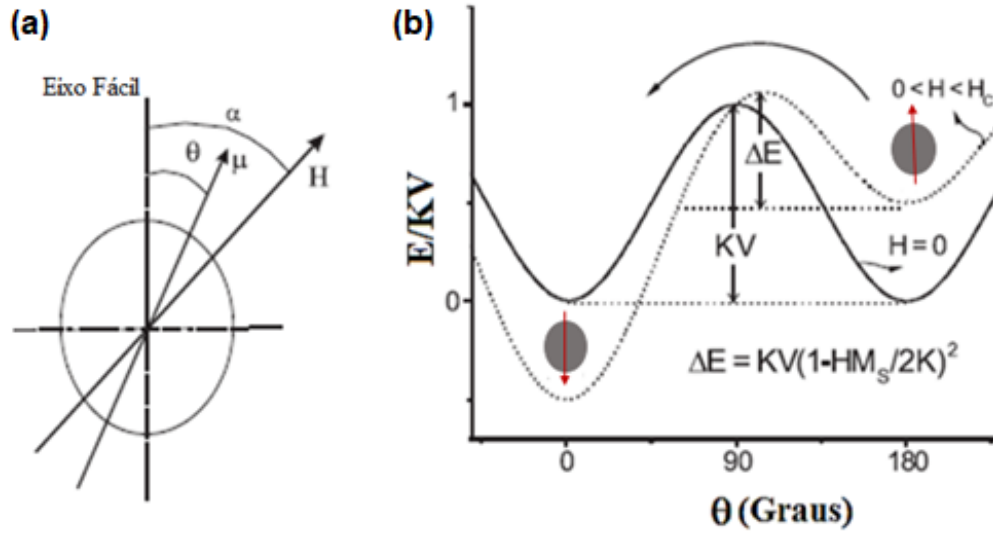
$$E = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (2.14)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização e  $\alpha$  o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo fácil.

A aplicação de um campo magnético faz com que a barreira de energia seja menor do que  $KV$ . Neste caso, ela será dada pela diferença entre a máxima e mínima energia

[2,8,35]. Porém, a altura da barreira não está somente relacionada a aplicação de um campo magnético, existe também uma dependência com o tamanho da partícula, ou seja, quanto maior a partícula, maior a dificuldade da reversão do momento magnético [69]. Sendo assim, essa barreira de energia é dada por:

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{HM_s}{2K}\right)^2 \quad (2.15)$$



**Figura 2.10:** (a) Representação de uma partícula com monodomínio magnético e anisotropia uniaxial, com aplicação de um campo magnético. (b) Dependência angular da barreira de energia sem aplicação de campo magnético externo (linha sólida) e com aplicação de campo magnético ( $0 < H < H_c$ ). Adaptada da referência [8].

A reversão do momento magnético na Figura 2.10.b ocorre em um determinado intervalo de tempo, chamado de tempo de relaxação magnética ( $\tau$ ). Sendo assim, o comportamento superparamagnético é caracterizado também pelo tempo de relaxação da partícula e pelo tempo de medida ( $\tau_m$ ) do equipamento utilizado [2,8,12]. Portanto, é interessante entender o comportamento magnético em relação ao tempo. Fazendo pequenas manipulações matemáticas, é possível chegar na equação 2.16 que é chamada de lei de Arrhenius:

$$\frac{1}{\tau} = f_0 e^{-KV/k_B T} \quad (2.16)$$

Onde  $f_0$  é uma constante de proporcionalidade chamada de fator de frequência (frequência de tentativas de saltos do momento magnético) e possui valor da ordem de  $10^9 - 10^{10}$  Hz.

Em medidas magnéticas onde  $\tau \gg \tau_m$ , a relaxação ocorre lentamente e o momento magnético encontra-se quase estático, fazendo com que as partículas estejam em um estado bloqueado. Porém, se  $\tau \ll \tau_m$ , a relaxação é mais rápida do que a orientação da magnetização, permitindo que o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico. Nesse caso a partícula encontra-se no estado superparamagnético. A temperatura que separa esses dois estados é chamada de temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) [2,8].

Em medidas de magnetização convencionais o tempo de medida característico é de aproximadamente 100 s. Substituindo  $\tau_m = \tau = 100$  s e o valor de  $f_0$  na equação 2.16, é possível obter um volume crítico abaixo do qual a partícula encontra-se no estado superparamagnético ( $V < V_C$ ):

$$V_c \cong \frac{25k_B T}{K} \quad (2.17)$$

Considerando um volume fixo  $V$  e fazendo as aproximações utilizadas acima, encontra-se a temperatura de bloqueio [8,35]:

$$T_B \cong \frac{KV}{25k_B} \quad (2.18)$$

A temperatura de bloqueio possui uma dependência de proporcionalidade com o tamanho da partícula. Em temperaturas abaixo de  $T_B$  ( $T < T_B$ ) as partículas encontram-se bloqueadas (estado ordenado). Neste caso, uma medida de  $M$  vs  $H$  a uma determinada temperatura apresenta histerese magnética e as partículas podem ser ferromagnéticas ou ferrimagnéticas a depender da sua estrutura cristalina. Para temperaturas maiores do que  $T_B$  ( $T > T_B$ ), o sistema encontra-se no estado superparamagnético e as medidas de  $M$  vs  $H$  não apresentam magnetização remanente nem coercividade [2,8].

Em sistemas reais, há partículas de vários tamanhos. Então, para cada distribuição de tamanho há uma distribuição de momento magnético correspondente ( $f(\mu)$ ), onde a magnetização total é dada por [8]:

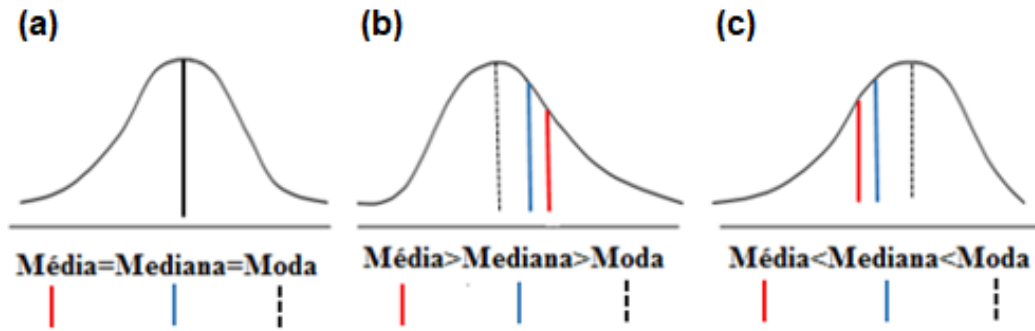
$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (2.19)$$

Essa distribuição de momentos magnéticos na maioria das vezes é dada por uma função distribuição log-normal:

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right) \quad (2.20)$$

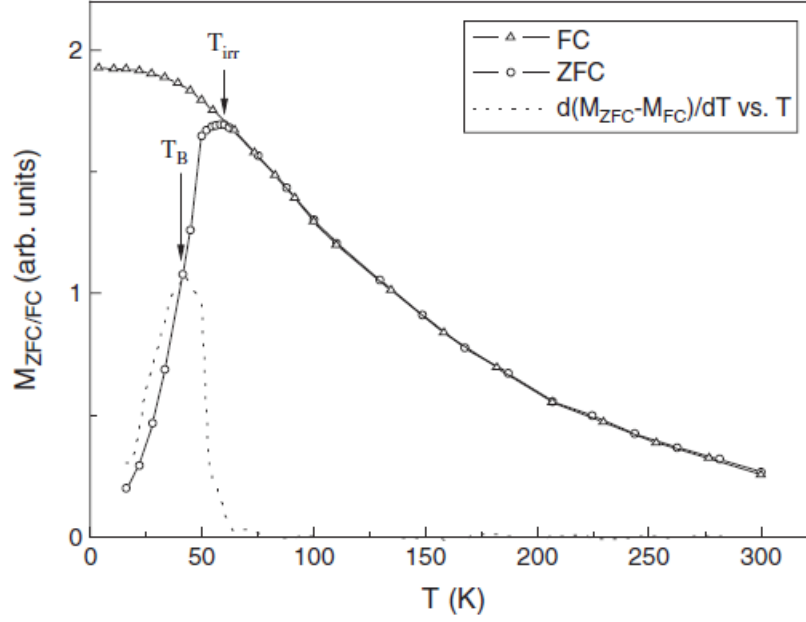
Para calcular o diâmetro das partículas, é conveniente utilizar uma função de distribuição de volumes ( $f(V)$ ) que geralmente segue uma função do tipo log-normal [8,70]. Ao trabalhar com funções assimétricas como é o caso da função log-normal é preciso ter cuidado com a medição da posição da distribuição (valor da curva que deve ser utilizado para possíveis estimativas), pois nessas funções há três pontos característicos: moda, mediana e média.

A moda é o valor da máxima densidade de probabilidade, ou seja, o valor que ocorreu com maior frequência. A média é o valor que divide os pontos da curva pela metade e a mediana é a distribuição “centro de gravidade” [8]. Como mostrado na Figura 2.11, para curvas simétricas essas três grandezas possuem o mesmo valor.



**Figura 2.11:** Posição da média, mediana e moda em curvas: (a) simétricas, (b) e (c) assimétricas. Figura adaptada da referência [71].

A caracterização magnética de NP's que apresentam comportamento superparamagnético também pode ser feita através de medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC como mostrado na Figura 2.12. Essas medidas nos fornece informações sobre a distribuição de tamanhos do sistema. Nota-se que há duas temperaturas características, a temperatura de bloqueio e a temperatura de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ). A  $T_B$  é dada através do máximo da distribuição de temperaturas de bloqueio que é obtida através da derivada da diferença das curvas ZFC e FC em relação a temperatura ( $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ ) como é mostrado na curva pontilhada [8]. Já a  $T_{irr}$  corresponde a temperatura em que as curvas ZFC e FC se cruzam. Esta temperatura possui uma dependência de proporcionalidade com o tamanho da partícula, ou seja, quanto maior a partícula maior a  $T_{irr}$ . Alguns trabalhos mostram que esse aumento também ocorre em sistema que são muito interagentes [72]. Acima dessa temperatura, todas as partículas se encontram no estado superparamagnético, pois ela desbloqueia a maior partícula presente no sistema.



**Figura 2.12:** Medida de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC para uma amostra de Co-Ni-B dispersa em um polímero [8].

As curvas de magnetização do tipo ZFC e FC são descritas pelas equações [73]:

$$M_{ZFC} = \frac{25H}{3K_{eff}T} \frac{M_S^2 \int_0^T T \exp\left\{-\frac{\ln^2(T/T_B)}{2\sigma^2}\right\} dT}{\int_0^\infty T \exp\left\{-\frac{\ln^2(T/T_B)}{2\sigma^2}\right\} dT} \quad (2.21)$$

$$+ \frac{H}{3K_{eff}} \frac{M_S^2 \int_T^\infty \exp\left\{-\frac{\ln^2(T/T_B)}{2\sigma^2}\right\} dT}{\int_0^\infty \exp\left\{-\frac{\ln^2(T/T_B)}{2\sigma^2}\right\} dT}$$

$$M_{FC} = \frac{25H}{3K_{eff}T} \frac{M_S^2 \int_0^T T \exp\left\{-\frac{\ln^2(T/T_B)}{2\sigma^2}\right\} dT}{\int_0^\infty T \exp\left\{-\frac{\ln^2(T/T_B)}{2\sigma^2}\right\} dT} \quad (2.22)$$

$$+ \frac{25H}{3K_{eff}} \frac{M_S^2 \int_T^\infty \exp\left\{-\frac{\ln^2(T/T_B)}{2\sigma^2}\right\} dT}{\int_0^\infty \exp\left\{-\frac{\ln^2(T/T_B)}{2\sigma^2}\right\} dT}$$

## 2.6. Anisotropias Magnéticas

A anisotropia magnética é originada do fato das propriedades magnéticas de um determinado material dependerem da direção [35]. Sendo assim, a magnetização tende a se alinhar ao longo de uma direção preferencial, denominada de eixo fácil [37].

Existem vários tipos de anisotropias e a depender da situação uma pode sobressair a outra. Por exemplo, em partículas finas, filmes finos e materiais nanoestruturados as anisotropias de forma e de superfície são as que se destacam [2]. A seguir, serão discutidos brevemente os tipos de anisotropias mais importantes para esse trabalho.

### 2.6.1. Anisotropia Magnetocristalina

Dentre os tipos de anisotropia magnética, a magnetocristalina é a mais importante [36,74]. Esse tipo de anisotropia leva em consideração a simetria do cristal e a sua energia interna tem uma dependência com a direção da magnetização espontânea em relação aos eixos cristalográficos [67]. Sua origem é principalmente devido ao acoplamento *spin-órbita* [35,75].

A energia que relaciona a anisotropia magnética é denominada de energia de anisotropia ( $E_a$ ). Em cristais cúbicos, essa  $E_a$  é expressa em termos de uma expansão em série de cossenos e é descrita pela relação:

$$E_a^{cub} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.23)$$

Sendo que  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  são os cossenos dos ângulos entre a magnetização e certos eixos do cristal, chamados de cossenos diretores. Os termos  $K_0$ ,  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de anisotropia, expressas em erg/cm<sup>3</sup> ou J/m<sup>3</sup>. A constante  $K_0$  não têm dependência com o ângulo e geralmente é desprezada. Como na maioria das situações  $K_1 \gg K_2$ , o  $K_2$  é insignificante, assim como as constantes maiores do que ele. Nesses casos a direção de fácil magnetização é determinada pelo sinal de  $K_1$ .

O tipo mais simples de anisotropia magnetocristalina é a uniaxial, que geralmente aparece em cristais com estrutura hexagonal e que apresentam apenas um eixo fácil. A  $E_a$  é dada por [35]:

$$E_a^{uni} = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + \dots \quad (2.24)$$

Na maioria das situações, é considerado apenas os termos  $K_1$  e  $K_2$  na equação 2.24. O eixo  $c$  é considerado como sendo o eixo fácil quando  $K_1 > K_2$ , com  $K_1$  positivo [67]. Já em partículas com apenas um único domínio magnético, a maioria dos cálculos são realizados negligenciando  $K_2$  e utilizando apenas a  $K_1$  [2].

Geralmente, materiais com estrutura hexagonal apresentam constantes de anisotropia maiores do que os materiais de estrutura cúbica. Essas constantes diminuem

à medida que a temperatura aumenta e desaparecem quando a temperatura de Curie é alcançada [35].

### 2.6.2. Anisotropia de Forma

A anisotropia de forma é originada da interação dipolar e está presente quando o eixo de fácil magnetização depende da forma dos materiais [2,75]. Numa amostra que possui formato esférico, não há esse tipo de anisotropia, já que independente da direção escolhida, o campo magnético necessário para magnetizá-la será o mesmo. Porém, se a amostra apresentar um formato diferente do esférico, será mais fácil magnetizá-la se aplicar um campo magnético ao longo do eixo maior. Isto se deve a presença de um campo desmagnetizante ( $\vec{H}_d$ ) que é gerado dentro da amostra. Este campo possui direção contrária ao campo magnético aplicado e é menor em direções longas [2,35]. O  $\vec{H}_d$  é criado pela magnetização da amostra, e é escrito da seguinte forma:

$$\vec{H}_d = N_d \vec{M} \quad (2.25)$$

Onde  $N_d$  é o fator desmagnetizante que é determinado pela forma da amostra e é menor para eixos longos.

Sendo assim, o campo efetivo ( $\vec{H}_{eff}$ ) que atua dentro do material será menor do que o campo aplicado [37]:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{aplicado} - \vec{H}_d \quad (2.26)$$

### 2.6.3. Anisotropia de Superfície

A anisotropia de superfície é causada pela quebra de simetria na superfície de determinados materiais, devido ao fato de seus átomos possuírem número de coordenação reduzido [8,76]. Esse tipo de anisotropia é maior em materiais que possui dimensões reduzidas. Isso ocorre porque com o decréscimo do tamanho, as contribuições magnéticas da superfície se tornam muito mais importantes. Portanto, geralmente a anisotropia de superfície em materiais de dimensões extremamente reduzidas domina os outros tipos de anisotropia [2].

Em pequenas partículas esféricas, a constante de anisotropia magnética efetiva é dada pela contribuição dos termos de superfície e de volume e é representada por [77]:

$$K_{eff} = K_V + \frac{S}{V} K_s \quad (2.27)$$



Onde  $K_V$  é a constante de anisotropia de volume,  $S$  é a área da superfície,  $V$  é o volume e  $K_S$  é a constante de anisotropia de superfície.

Alguns trabalhos na literatura trazem discussões que mostram a dependência da anisotropia com o tamanho, forma ou estrutura de diferentes tipos de NP's. Por exemplo, os trabalhos de Arelaro e colaboradores [78] e Jr. e colaboradores [79] mostram que a constante de anisotropia efetiva aumenta com a redução do tamanho das NP's. Já o trabalho de Martinez e colaboradores [80] mostra que em NP's de óxido de Fe de tamanho semelhante, porém com formato de cubos a anisotropia foi maior do que em NP's esféricas. Já Pisane e colaboradores [81] e Leostean e colaboradores [82] relatam a diminuição da constante de anisotropia em nanopartículas *core-shell* Fe/Pt e nanocompósitos de Fe@Au em relação as NP's sementes.

## 2.7. Hipertermia Magnética (HM)

Desde 1957 a hipertermia magnética vem atraindo muita atenção em aplicações na medicina, principalmente em tratamentos contra tumores malignos [12,25,83]. Por exemplo, no trabalho de Lee e colaboradores é feito um estudo da eficiência de NP's magnéticas *core-shell* ( $CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$ ) para tratar esses tumores, através de testes em ratos. Para isto, foi feito duas análises comparativas dessas NP's, uma com o Feridex<sup>1</sup> via hipertermia magnética, e outra com Doxorubicin<sup>2</sup> em um tratamento quimioterápico. Nessas análises, o tumor foi monitorado durante um mês e foi verificado a eficácia do sistema onde foi utilizado as NP's magnéticas do tipo *core-shell*, pois além de apresentar uma melhora considerável do tumor, a dosagem de NP's necessária para eliminá-lo foi muito menor do que a dos outros dois medicamentos [84]. Sendo assim, nos últimos anos, têm sido realizados muitos estudos direcionados a este assunto, visando melhorias na utilização dessa técnica. Para tratamentos em pacientes diagnosticado com câncer, a hipertermia pode ser utilizada sozinha ou na companhia de outros tratamentos, como a quimioterapia ou radioterapia [12,25].

O tratamento via HM consiste em aquecer a região doente, elevando a temperatura num intervalo entre 42 °C e 45 °C, o que significa um aumento da temperatura de aproximadamente 8 °C em relação à temperatura do corpo, por aproximadamente 30 minutos [12,26,44]. As células cancerígenas morrem em torno de 42 °C, enquanto que as células saudáveis resistem até cerca de 45 °C [34,85]. Na região afetada, são inseridas NP's

---

<sup>1</sup> Nanopartículas de óxido de ferro comercial.

<sup>2</sup> Medicamento utilizado em quimioterapia para tratamento contra o câncer.

magnéticas que é aplicado um campo magnético alternado AC, geralmente com uma frequência entre 100 e 500 kHz, para que as nanopartículas sujeitas a esse tipo de campo gerem calor, fazendo com que essa região seja aquecida e elimine as possíveis células doentes [25,83,86]. Nesse tipo de tratamento é muito importante saber até que temperatura deve ser feito o procedimento, pois é fundamental que os tecidos saudáveis sejam mantidos [25,26]. Os tumores são mais fáceis de ser aquecidos do que os tecidos saudáveis, pois os seus vasos sanguíneos e sistemas nervosos estão mal desenvolvidos [34].

O processo de dissipação de calor de partículas magnéticas é causado pelo atraso na relaxação do momento magnético [26]. Essa dissipação, pode ocorrer através de três tipos de processos: perdas de histerese, perdas relaxacionais e perdas de ressonância [87]. Para fins clínicos, os tipos de partículas magnéticas mais utilizadas são as NP's superparamagnéticas. Nestas, a dissipação ocorre através de perdas relaxacionais que se dividem em: relaxação de Brown, que ocorre devido a rotação da partícula em um fluido, e a relaxação de Néel que está relacionada com a flutuação da magnetização através da barreira de energia. Os tempos de relaxação característicos para ambos os mecanismos, ou seja, o tempo de relaxação de Brown ( $\tau_B$ ) e o tempo de relaxação de Néel ( $\tau_N$ ) são mostrados nas equações 2.28 e 2.29, respectivamente [25,86]. Geralmente, a relaxação de Néel ocorre para partículas menores, enquanto que para partículas maiores a de Brown prevalece [25,87].

$$\tau_B = \frac{3\eta V_{hid}}{k_B T} \quad (2.28)$$

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V_{mag}}{k_B T}\right) \quad (2.29)$$

Onde  $\eta$  é a viscosidade do líquido,  $V_{hid}$  é o volume hidrodinâmico das NP's,  $\tau_0$  é o tempo de relaxação característico,  $K_{eff}$  a constante de anisotropia efetiva e  $V_{mag}$  o volume magnético das NP's.

O tempo de relaxação efetivo é dado pela contribuição de ambos os tempos de relaxação citados acima e é mostrado na equação abaixo [86]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N} \quad (2.30)$$

O efeito da geração de calor das NP's no tecido é quantificado pela taxa de absorção específica (SAR), que é definida como a taxa em que a energia eletromagnética

é absorvida por unidade de massa do material biológico [26]. A equação que denomina tal grandeza é mostrada abaixo e é expressa em unidades de W/g [86,88]:

$$SAR = c \frac{\Delta T}{\Delta t} \frac{m_{liq}}{m_{NP's}} \quad (2.31)$$

Onde  $c$  é o calor específico do líquido,  $\Delta T/\Delta t$  a inclinação inicial da curva de variação de temperatura em relação ao tempo,  $m_{liq}$  a massa do líquido utilizado para medida e  $m_{NP's}$  a massa das NP's [86,88].

O valor do SAR depende de propriedades magnéticas e estruturais, tais como: magnetização de saturação, anisotropia magnética, forma e tamanho das NP's, aglomeração e concentração das NP's e viscosidade do líquido [86,88]. Para fins clínicos, quanto maior o valor do SAR melhor, pois será necessário uma pequena dosagem de partículas injetadas e também pouca exposição dos pacientes ao campo magnético, fazendo com que diminuam os efeitos colaterais [25,26]. Supõem-se que cerca de 5-10 mg de material magnético concentrado em cada  $\text{cm}^3$  da região doente já é suficiente nos tratamentos que utilizam hipertermia. Foi verificado em alguns estudos que um valor de SAR (para algumas NP's superparamagnéticas) considerado bom é da ordem de 45 W/g [12].

Considerações fisiológicas indicam que existem limitações no uso de NP's magnéticas para geração de calor. Essas limitações são a amplitude do campo magnético  $H_0$  e a frequência  $f$  da potência liberada por essas nanopartículas [86]. Sendo assim, em termos de aplicações, as NP's devem apresentar algumas propriedades importantes, que são: baixa toxicidade, biocompatibilidade, alta injectabilidade e um forte nível de acumulação no tumor alvo [89]. Para atender esses requisitos é que nanomateriais têm sido utilizados em tratamentos via HM, sendo que os mais comuns são NP's de  $Fe_3O_4$  e  $\gamma - Fe_2O_3$ , pois além de possuírem a maioria dessas propriedades são relativamente fáceis de serem produzidas [12,44].

## CAPÍTULO 3

### 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1. Preparação das Amostras

Neste trabalho foi utilizado os métodos de decomposição térmica e co-precipitação, afim de estudar de forma comparativa as propriedades estruturais e magnéticas das amostras, além de tentar aprimorá-las para aplicações via HM. Para síntese das amostras foram utilizados os reagentes: acetilacetonato de ferro II (99,95%), acetilacetonato de ferro III (99,9%), acetilacetonato de prata (98%), 1,2-hexadecanodiol (90%), difenil éter (99%), ácido oleico (90%), oleilamina (70%), etanol (99,5%), cloreto de ferro II (98%), cloreto de ferro III (97%), hidróxido de sódio (97%) e nitrato de prata (99%). Todos esses reagentes foram adquiridos da *Sigma-Aldrich* e os termos entre parênteses representam a pureza de cada reagente. Para síntese de algumas amostras, também foi utilizado glicerina, trietanolamina, fosfato e sulfato. Todas as amostras foram preparadas no Laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, Campus Prof. Alberto Carvalho.

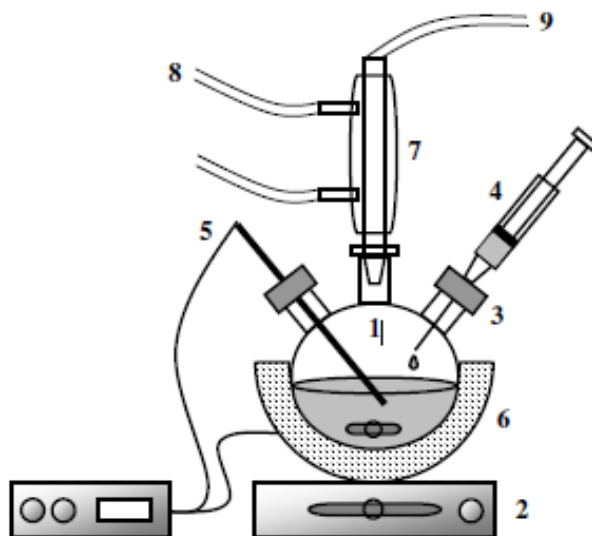
##### 3.1.1. Decomposição Térmica (DT)

A síntese das amostras obtidas via DT foi baseada em alguns trabalhos encontrados na literatura [10,27,40,47,90], em especial ao trabalho de Alves [54]. Porém, alguns reagentes e parâmetros como surfactantes, precursores metálicos e temperatura sofreram algumas alterações durante as sínteses. A Figura 3.1 mostra o arranjo experimental utilizado para produção das nanoestruturas obtidas pelo método de DT.

A síntese das amostras ocorrem em duas etapas, sendo que a primeira consiste na produção das NP's sementes ( $DTFe_3O_4$ ). Em seguida, essas NP's são divididas em quatro quantidades iguais, onde três destas são utilizadas para preparar a segunda etapa, ou seja, o processo onde é inserido 1, 5 e 10 % de Ag.

Na síntese das NP's sementes é preparada uma solução a partir da mistura de 2 mmol de acetilacetonato de ferro II ( $Fe(acac)_2$ ) e acetilacetonato de ferro III ( $Fe(acac)_3$ ), com um agente redutor (1,2-hexadecanodiol). Essa solução é dissolvida em 20 ml de difenil éter e mantida sob atmosfera de argônio em constante agitação magnética à 120 °C durante 30 minutos. Em seguida, é aquecida até 130 °C e por meio de seringas que são injetadas nas rolhas de silicone é adicionado os ligantes (ácido oleico e oleilamina). Após essa etapa, a solução é aquecida até 240 °C, e permanece em refluxo

durante 1 h para que ocorra uma maior homogeneidade dos reagentes. Para concluir o processo, a solução é resfriada à temperatura ambiente e é adicionado etanol para efetuar a lavagem e remover resíduos orgânicos indesejáveis.



**Figura 3.1:** Arranjo experimental para síntese das amostras através do método de decomposição térmica: (1) balão, (2) agitador magnético, (3) rolhas de silicone para vedação, (4) seringa para inserção dos reagentes, (5) termopar conectado ao controlador de temperatura, (6) manta térmica, (7) condensador, (8) fluxo de água para resfriar o condensador, (9) mangueira para entrada de gás (argônio) [54].

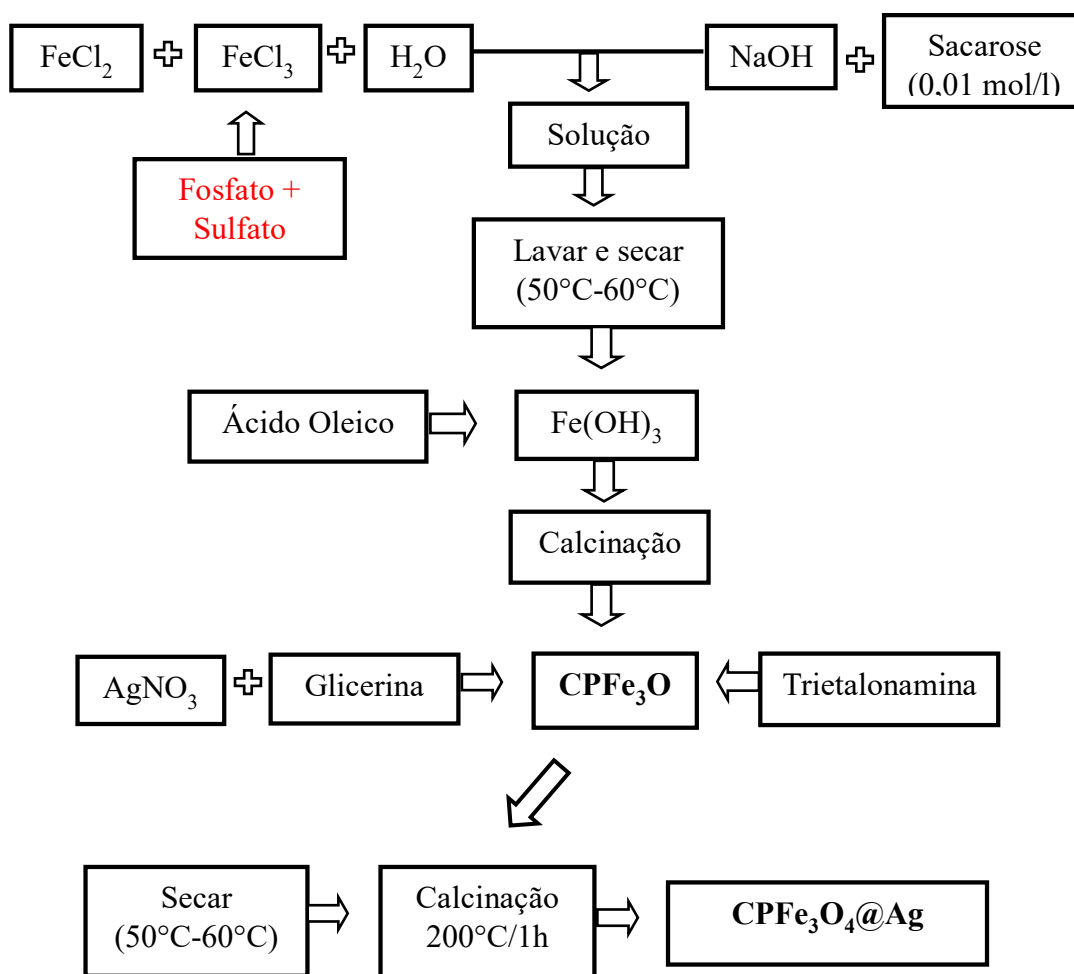
Após a obtenção das NP's de  $DTFe_3O_4$ , inicia-se o processo de síntese dos nanocompósitos ( $Fe_3O_4@Ag$ ) [40,42,90]. Nesta etapa foi utilizado 1, 5 e 10 % dos reagentes utilizados na síntese anterior (obtenção do  $DTFe_3O_4$ ) para produzir três amostras, ou seja,  $DTFe_3O_4@Ag1\%$ ,  $DTFe_3O_4@Ag5\%$  e  $DTFe_3O_4@Ag10\%$ . Para esse processo é utilizado o mesmo procedimento mencionado anteriormente, com apenas uma diferença, pois agora partimos de uma solução na qual foi misturado as NP's semente (concentração fixa para as três amostras) com as proporções mencionadas de acetilacetato de prata ( $Ag(acac)$ ), 1,2-hexadecanodiol, difenil éter, ácido oleico e oleilamina.

### 3.1.2. Co-precipitação (CP)

A síntese das amostras via CP também se deram por meio de duas etapas. A obtenção das NP's de  $Fe_3O_4$  consiste na dissolução de sais metálicos de cloreto de ferro II ( $FeCl_2$ ), cloreto de ferro III ( $FeCl_3$ ) e sacarose (dispersante de partículas) em água destilada, a temperatura ambiente. A solução é precipitada com a adição de hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) que controla o ponto de hidrólise (pH~12), e após produzido o precursor ( $Fe(OH)_3$ ) é adicionado ácido oleico. Essa solução é mantida em constante

agitação magnética durante uma hora. Após concluído todo o procedimento, a amostra é levada a estufa para secar a 50 °C durante dois dias e em seguida é calcinada a 300 °C. Utilizando esse mesmo procedimento, foi sintetizada uma amostra teste de  $Fe_3O_4$ . Para esta síntese, além dos reagentes já mencionados foi adicionado fosfato e sulfato com o objetivo de verificar se os mesmos causam alguma alteração na morfologia das partículas.

Em seguida, é sintetizado as nanoestruturas de  $CPFe_3O_4@Ag$  com 1, 5 e 10 % de Ag. A obtenção dessas amostras ocorre com a mistura de NP's de  $Fe_3O_4$ , trietanolamina, glicerina e nitrato de prata ( $AgNO_3$ ). Essa solução é mantida em constante agitação magnética e depois é levada à estufa para secagem. Por fim, as amostras passam por um processo de calcinação (200°C/1h). Para facilitar o entendimento do procedimento de síntese, a Figura 3.2 mostra um fluxograma contendo detalhadamente todos os passos utilizados durante a preparação das amostras pelo método de co-precipitação.



**Figura 3.2:** Fluxograma do processo de obtenção das amostras sintetizadas via co-precipitação. Os reagentes destacados em vermelho foram utilizados somente para a síntese da amostra teste ( $CP5Fe_3O_4$ ).

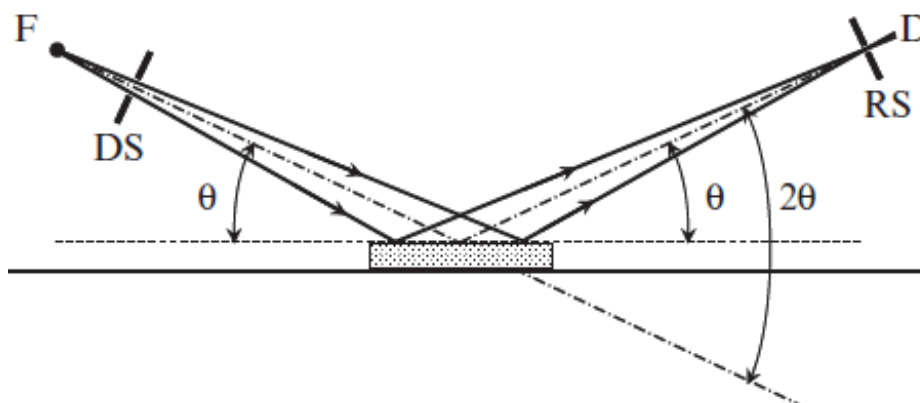
### 3.2. Técnicas de Caracterização

Nesta seção serão descritas as técnicas de caracterização (estruturais e magnéticas) utilizadas para obtenção de todos os resultados estudados nesta dissertação. Estarão descritos os equipamentos utilizados, condições das medidas e objetivo de cada técnica adotada para o desenvolvimento de todo o estudo presente neste trabalho.

#### 3.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Para determinar parâmetros estruturais (tamanho dos cristalitos, estrutura cristalina, quantificação de fases e alguns outros parâmetros da estrutura cristalina) de todas as amostras, foi utilizado a técnica de difração de raios X.

As amostras foram obtidas na forma policristalina e as medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Empyrean da PANalytical pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (UFS), Campus Professor Alberto Carvalho. O equipamento apresenta geometria Bragg-Brentano, onde a amostra permanece fixa, enquanto o detector e a fonte de raios X giram de forma sincronizada em  $\theta - 2\theta$  [57,58]. Para uma melhor compreensão dessa geometria é mostrado um esquema na Figura 3.3, no qual utiliza uma amostra plana orientada horizontalmente.



**Figura 3.3:** Esquema de um difratômetro com geometria do tipo Bragg-Brentano utilizando uma amostra plana. Componentes do equipamento: F o foco da fonte de raios X, DS a fenda de divergência,  $\theta$  o ângulo de Bragg, RS a fenda receptora e D o detector [57].

Todas as medidas foram realizadas em um intervalo angular de  $25^{\circ}$ - $70^{\circ}$ , com um passo de aproximadamente  $0,013^{\circ}$  e usando radiação  $\text{CuK}_{\alpha}$ . Para o processo de identificação das fases cristalinas, foi utilizado o programa *X'Pert HighScore* versão 1.0.

#### 3.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para realizar um estudo da morfologia e distribuição de tamanhos das nanoestruturas de algumas amostras, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de

Transmissão. Essa técnica é muito eficaz na análise química e cristalográfica de partículas com tamanhos bastante reduzidos (partículas finas), já que as imagens obtidas possuem alta resolução [58].

As imagens de microscopia eletrônica são formadas a partir da interação de elétrons com os átomos da amostra. Essa interação pode ocorrer por uma dispersão elástica e inelástica, porém os elétrons espalhados elasticamente são a principal fonte de contraste nas imagens de MET [91]. A ampliação destes, ocorre por um conjunto de lentes e são focalizados em um dispositivo de imagem (tela de material fluorescente) e/ou através de um dispositivo acoplado por carga (CCD) [92].

Para capturação das imagens, as amostras são dispersadas com etanol em um ultrassom, onde as partículas maiores decantam e as menores ficam suspensas. Estas últimas, são depositadas em grades de cobre cobertas por um filme ultra fino de carbono amorfo. Todas as imagens presente neste trabalho foram realizadas por meio de um microscópio JEM1400Plus pertencente ao CMNano – UFS e as análises estruturais foram feitas por meio do programa Digital Micrograph.

### **3.2.3. Análises Termogravimétricas (TG)**

A termogravimetria é uma técnica aonde a massa da amostra é continuamente medida em função da temperatura ou do tempo. Geralmente, essas análises são aplicadas no estudo da decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas, da corrosão de metais em atmosferas controladas, da velocidade de destilação e evaporação de líquidos, dentre outros. As curvas de variação de massa (em geral perda) em função da temperatura, permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, composição, estabilidade dos compostos intermediários e composição de resíduos. Os componentes utilizados para TG consiste numa balança registradora, forno, suporte para amostra, sensor de temperatura, sistema registrador e controle da atmosfera do forno [93].

Para investigar a perda de massa resultante da decomposição térmica dos compostos orgânicos utilizados durante as sínteses, foram realizadas medidas termogravimétricas na maioria das amostras estudadas neste trabalho. Essas medidas foram feitas numa faixa de temperatura de 30 °C à 400 °C, com uma taxa de 10 °C/min e sob atmosfera de argônio com fluxo de 100 ml/min sendo 60 ml/min para o forno e 40 ml/min para a balança. Para essas análises foram utilizados cadinhos de platina e um equipamento TGA modelo Q50 da TA pertencente ao Laboratório de Preparação de Materiais Híbridos (LPMH) do Campus Prof. Alberto Carvalho da UFS.



### 3.2.4. Magnetometria

As medidas magnéticas realizadas nas amostras sintetizadas via DT foram realizadas em um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) modelo MPMS-XL *Evercool* da Quantum Design pertencente ao laboratório de Magnetismo do Departamento de Física da UFS. Enquanto que as medidas feitas nas amostras via CP foram realizadas num magnetômetro SQUID modelo MPMS da Quantum Design pertencente ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), em colaboração com Dr. Flávio Garcia.

O SQUID possui um princípio de operação baseado na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado e no efeito Josephson que é caracterizado por uma corrente crítica  $I_C$ , onde abaixo desta existe uma barreira de potencial, ou junção, supercondutora (resistência nula) e acima, há um estado normal onde é possível detectar uma tensão diferente de zero. Sobretudo, um SQUID é constituído por um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson [94]. Esse tipo de magnetômetro é muito sensível para medidas de pequenas variações de fluxo magnético, e essa sensibilidade pode variar entre  $10^{-7}$ -  $10^{-9}$  emu, além de possuir alta tensão e um campo magnético que se mantém constante por uma blindagem supercondutora [35,94].

Para caracterizar as amostras magneticamente foram feitas medidas de  $M$  vs  $H$ , realizadas em um intervalo de  $-40 \text{ KOe} < H < 40 \text{ KOe}$  e a uma temperatura constante de 220 K e 5 K (na maioria das amostras). Também foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC com aplicação de um campo de 50 Oe, num intervalo de temperatura de 2 K à 250 K (para as amostras sintetizadas via DT) e de 2 K à 320 K (para as amostras sintetizadas via CP).

### 3.2.5. Hipertermia Magnética (HM)

Para avaliar a eficiência das amostras em possíveis aplicações na biomedicina via hipertermia magnética, foram realizadas medidas da variação da temperatura em relação ao tempo de medida e foi possível estimar o SAR das amostras. Essas medidas foram realizadas utilizando o equipamento NanoBioMagnetic DM100 series instalado no CBPF e em colaboração com o pesquisador Dr. Flávio Garcia. Esse equipamento possui um circuito composto por uma bobina com 5 voltas (resfriada através de um fluxo de água a temperatura ambiente) e uma estação de controle que gera uma corrente alternada com frequência fixa e uma corrente para gerar um campo.

Para realização dessas medidas, as nanoestruturas foram colocadas dentro de um recipiente de vidro e suspensas em 0,5 ml de água. O conjunto (nanoestruturas + água) foi submetido a ação de um campo magnético AC de 200 G e frequência de 307 kHz. O aumento da temperatura durante todo o procedimento foi medido através de um termômetro situado no centro do recipiente.

A quantificação do SAR foi realizada com base em algumas discussões citadas no trabalho de Sato [95]. Portanto, para as estimativas foi utilizado a equação 2.31, mas antes disso foram feitas algumas considerações. Inicialmente, realizou-se, em todas as curvas a subtração da temperatura inicial do sistema, para que fosse possível desconsiderar o aquecimento adicional da solução devido o superaquecimento da bobina. Em seguida, foram elaborados os gráficos da variação da temperatura em função do tempo.

Como as medidas analisadas nesse trabalho são referentes a um sistema real, então nem todo o calor gerado pelo campo magnético permanece no sistema, e isso faz com que não tenha um aquecimento linear, como pode ser observado nos gráficos das medidas de hipertermia (Figuras 4.13 e 4.14) presentes na seção 4.2. Então, para extrair o valor de  $\Delta T/\Delta t$ , foram feitos dois ajustes lineares e o valor utilizado para todas as estimativas foi a média de ambos. Um ajuste foi realizado no início da curva e outro em uma região intermediária (adotando sempre a mesma janela de tempo para todas as curvas). Vale ressaltar também que o calor específico utilizado para as análises foi o da água, devido este ser o meio predominante durante as medidas [95].

## CAPÍTULO 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão presente todos os resultados e discussões pertencentes as amostras sintetizadas pelos métodos de decomposição térmica e de co-precipitação. Para uma melhor organização, as análises foram dispostas em duas subseções distinguidas pelo método de síntese. As amostras foram nomeadas de acordo com o método de síntese e a composição, e suas descrições estão organizadas na Tabela 4.1. As duas primeiras letras correspondem ao método de síntese, o número a seguir (quando houver) corresponde a condição de tratamento térmico e a parte final da descrição representa a concentração de Ag de cada amostra.

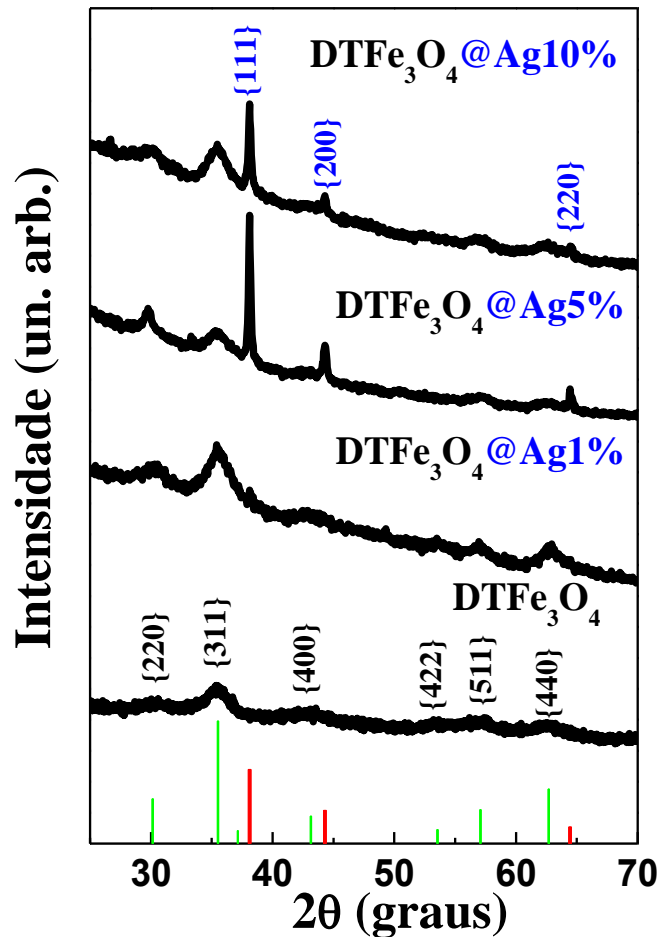
**Tabela 4.1:** Nomenclaturas e descrições das amostras sintetizadas através dos métodos de decomposição térmica e co-precipitação.

Amostras sintetizadas pelo método de decomposição térmica		
Descrição	Nomenclatura	
NP's semente (magnetita)	$DTFe_3O_4$	
Magnetita com 1% de Ag	$DTFe_3O_4@Ag1\%$	
Magnetita com 5% de Ag	$DTFe_3O_4@Ag5\%$	
Magnetita com 10% de Ag	$DTFe_3O_4@Ag10\%$	
Amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação		
NP's semente (magnetita)	Condições utilizadas	Nomenclatura
	300°C/3h	$CP1Fe_3O_4$
	300°C/3h - 300°C/3h	$CP2Fe_3O_4$
	300°C/3h - 400°C/3h	$CP3Fe_3O_4$
	300°C/3h - 500°C/3h	$CP4Fe_3O_4$
	fosfato + sulfato – 300°C/3h	$CP5Fe_3O_4$
Magnetita com x% de Ag, onde x = 1, 5 e 10	$CP1Fe_3O_4 + Ag1\%$	$CP1Fe_3O_4@Ag1\%$
	$CP1Fe_3O_4 + Ag5\%$	$CP1Fe_3O_4@Ag5\%$
	$CP1Fe_3O_4 + Ag10\%$	$CP1Fe_3O_4@Ag10\%$
	$CP3Fe_3O_4 + Ag1\%$	$CP3Fe_3O_4@Ag1\%$
	$CP3Fe_3O_4 + Ag5\%$	$CP3Fe_3O_4@Ag5\%$
	$CP3Fe_3O_4 + Ag10\%$	$CP3Fe_3O_4@Ag10\%$

#### 4.1. Decomposição Térmica (DT)

Todas as amostras obtidas via decomposição térmica, com descrição detalhada na seção 3.1.1, foram caracterizadas estruturalmente por medidas de DRX, MET e TG. A Figura 4.1 mostra os padrões de DRX referente as NP's semente ( $DTFe_3O_4$ ) e aos nanocompósitos ( $DTFe_3O_4@Ag$ ) com 1, 5 e 10 % de Ag.

Os padrões de DRX mostrados na Figura 4.1 foram comparados com os existentes na literatura [96,97]. As barras verticais verdes correspondem as posições dos picos de Bragg identificados pela família de planos cristalinos (índices de Miller) da estrutura spinel, indicando a estrutura da magnetita, (ICSD 084611) e as linhas em vermelho correspondem aos da estrutura cristalina da prata, (ICSD 064994). As posições dos picos das NP's sementes são consistentes com a fase do  $Fe_3O_4$  de simetria cúbica e grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . Já as amostras aonde foi inserida a Ag há presença de duas fases, uma referente ao  $Fe_3O_4$  e outra referente a Ag, de simetria cúbica e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ .



**Figura 4.1:** Padrões de DRX para as amostras  $DTFe_3O_4$ ,  $DTFe_3O_4@Ag1\%$ ,  $DTFe_3O_4@Ag5\%$  e  $DTFe_3O_4@Ag10\%$  sintetizadas pelo método de DT. As barras verticais verdes e vermelhas correspondem aos padrões de DRX do  $Fe_3O_4$  e da Ag (ICSD 082448 e ICSD 064994, respectivamente).

Por meio desses padrões de DRX é possível perceber que os picos referente a estrutura cristalina da Ag são intensos e estreitos, indicando uma alta cristalinidade. Como se trata de materiais nanoestruturados, o estreitamento dos picos pode também está relacionado ao tamanho do cristalito da prata. Esses picos sobressaem aos do  $Fe_3O_4$  que são bem mais alargados e menos intensos. É possível notar também que há uma divergência nos resultados das amostras  $DTFe_3O_4@Ag5\%$  e  $DTFe_3O_4@Ag10\%$ , pois os picos referentes a Ag são mais intensos na amostra sintetizada com menor concentração desse elemento químico. Esse resultado pode está relacionado a um erro no processo de síntese ou a segregação da fase da Ag. Porém, existe a possibilidade de está relacionado a um crescimento preferencial das nanoestruturas de Ag na amostra  $DTFe_3O_4@Ag5\%$ .

A Tabela 4.2 mostra os valores dos tamanhos médios dos cristalitos para as amostras apresentadas na Figura 4.1. Para estimar esses tamanhos foi utilizado a equação de Scherrer (equação 2.2), adotando  $k = 0,89$  e utilizando a largura à meia altura (FWHM) dos picos. Para extrair a FWHM dos picos dos padrões de DRX, foi realizado um ajuste por meio da função de Lorentz na família de planos  $\{220\}$ ,  $\{311\}$  e  $\{440\}$ , sendo que a escolha dessa família se deve ao fato desses picos serem os mais intensos do padrão de DRX do  $Fe_3O_4$ .

Nota-se também nesses resultados que a inserção da Ag não acarretou em alterações significativas na FWHM dos picos pertencentes a fase do  $Fe_3O_4$ , sugerindo a não modificação no tamanho médio dos cristalitos (valores mostrados na Tabela 4.2).

**Tabela 4.2:** Valores dos tamanhos médios dos cristalitos das amostras  $DTFe_3O_4$ ,  $DTFe_3O_4@Ag1\%$ ,  $DTFe_3O_4@Ag5\%$  e  $DTFe_3O_4@Ag10\%$  estimados através da equação de Scherrer.

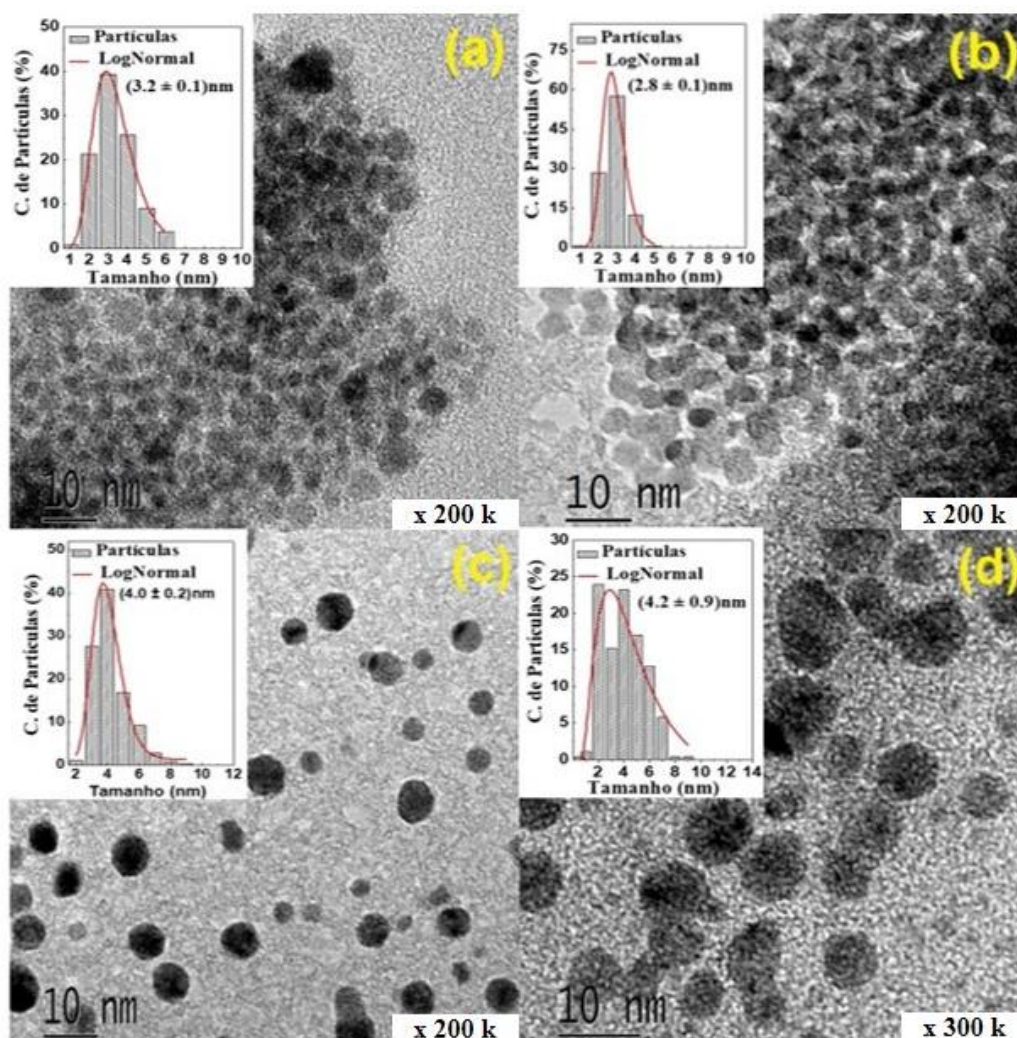
Amostras	Tamanho (nm)
$DTFe_3O_4$	2,3 (8)*
$DTFe_3O_4@Ag1\%$	2,5 (8)
$DTFe_3O_4@Ag5\%$	4,0 (9)
$DTFe_3O_4@Ag10\%$	2,6 (9)

\*A indicação 2,3 (8) corresponde a  $2,3 \pm 0,8$ .

Para avaliar a morfologia e o tamanho dessas amostras foram realizadas imagens de MET, as quais estão apresentadas na Figura 4.2. As partículas apresentam formato praticamente esférico e tamanhos na ordem de alguns nanômetros. Nesses resultados, percebe-se também que a inserção da Ag causou uma maior dispersão entre as

nanoestruturas, porém não foi possível chegar a uma conclusão de qual tipo de estrutura está sendo formada nessas amostras onde foi inserida a Ag, pois as imagens obtidas não apresentam resolução suficiente para essa afirmação.

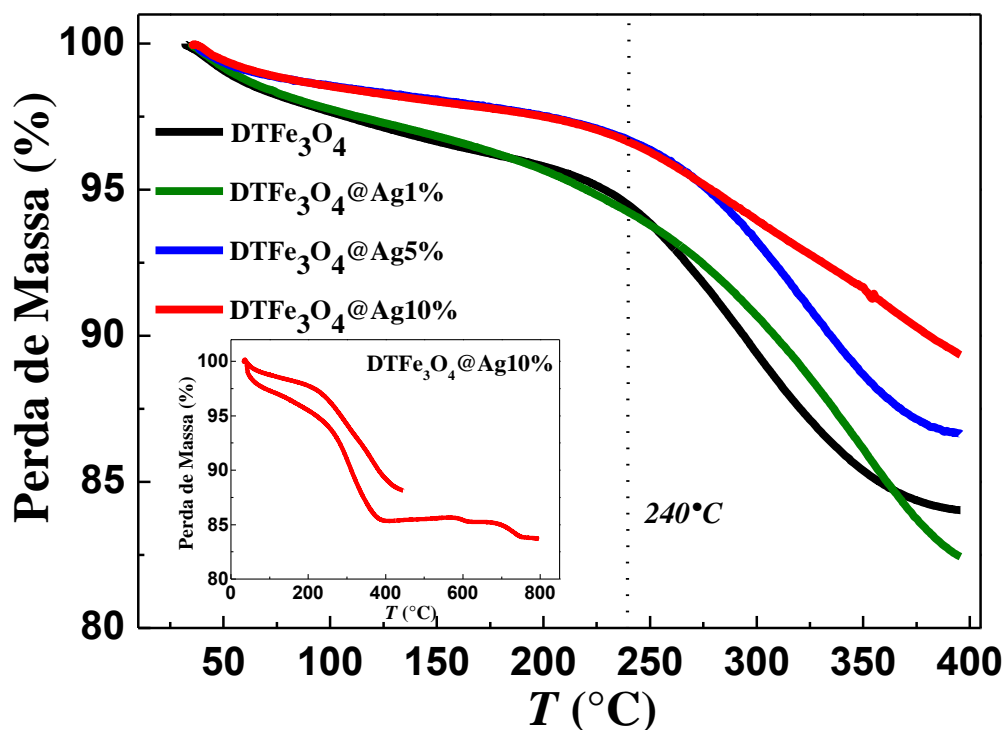
Os histogramas presentes no detalhe superior da Figura 4.2 contém a distribuição de tamanhos das nanoestruturas estimados a partir de imagens de diferentes regiões de uma mesma amostra. Em todos os histogramas foi realizado um ajuste do tipo log-normal e foi obtido o tamanho médio das nanoestruturas com valores médios de 3 a 4 nm, mostrando estar em bom acordo com os resultados estimados por DRX.



**Figura 4.2:** Imagens de MET para as amostras: (a)  $DTFe_3O_4$ , (b)  $DTFe_3O_4@Ag1\%$ , (c)  $DTFe_3O_4@Ag5\%$  e (d)  $DTFe_3O_4@Ag10\%$ . O detalhe superior de cada imagem mostra a distribuição de tamanho das NP's com um ajuste do tipo log-normal e na parte inferior está descrita a magnificação de cada imagem.

É conhecido que mesmo após o término da síntese de nanopartículas pelo método de DT, as amostras ainda apresentam compostos orgânicos em sua composição. Então, com o objetivo de estimar a massa real das amostras (massa essa a ser utilizada para

normalização das medidas de magnetização) foram realizadas medidas de TG. A Figura 4.3 mostra essas medidas realizadas de 30 °C à 400 °C e com uma taxa de 10 °C/min. Além desses resultados, foram realizadas medidas em temperaturas maiores do que 400 °C (mostradas no detalhe superior da Figura 4.3), mas ao analisar os dados de DRX foi constatado que há transição de fase estrutural do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para o  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  acima dessa temperatura. Então, para estimar a massa orgânica total das amostras foi utilizado apenas os resultados de TG até 400 °C.



**Figura 4.3:** Medidas de TG para as amostras  $\text{DTFe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{DTFe}_3\text{O}_4@\text{Ag}1\%$ ,  $\text{DTFe}_3\text{O}_4@\text{Ag}5\%$  e  $\text{DTFe}_3\text{O}_4@\text{Ag}10\%$ . A linha vertical pontilhada indica a temperatura de tratamento de decomposição térmica. O detalhe superior mostra as medidas de TG realizadas até 450 °C e 800 °C para a amostra  $\text{DTFe}_3\text{O}_4@\text{Ag}10\%$ .

As amostras presentes nesta seção foram sintetizadas até 240 °C e através dos padrões de DRX (mostrados na Figura 4.1) é possível observar que o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  já havia sido formado. Analisando os resultados de TG, Figura 4.3, nota-se a presença de dois eventos de perda de massa até a temperatura de síntese, sendo que a primeira ( $T < 100$  °C) está relacionada com a evaporação da água e em  $150$  °C  $< T < 350$  °C, ocorre a perda de massa referente a decomposição dos compostos orgânicos utilizados nos precursores de partida. Portanto, com base nos resultados da Figura 4.3 é possível perceber que a perda de massa aumenta a partir de 225 °C, já que as curvas começam a apresentar uma maior

perda a partir dessa temperatura. Com isso, mesmo a 240 °C (temperatura intermediária ao segundo evento) é possível assumir que existem resíduos orgânicos na amostra.

Em consequência dessas análises, a massa utilizada para realizar as medidas magnéticas é composta tanto por NP's de magnetita (ou magnetita com prata) quanto de material orgânico. Como este último não contribui para a magnetização total da amostra, então é preciso subtrair a massa proveniente dos compostos orgânicos ainda existentes nas amostras.

A Tabela 4.3 mostra os valores referentes a perda de massa desse sistema de amostras. Esses valores foram considerados para normalização da massa em todas as medidas magnéticas mostradas nas Figuras 4.4 e 4.5.

**Tabela 4.3:** Valores referentes a perda de massa das amostras  $DTFe_3O_4$ ,  $DTFe_3O_4@Ag1\%$ ,  $DTFe_3O_4@Ag5\%$  e  $DTFe_3O_4@Ag10\%$ .

<b>Amostras</b>	$DTFe_3O_4$	$DTFe_3O_4@Ag1\%$	$DTFe_3O_4@Ag5\%$	$DTFe_3O_4@Ag10\%$
<b>Perda de massa</b>	16%	18%	13%	11%

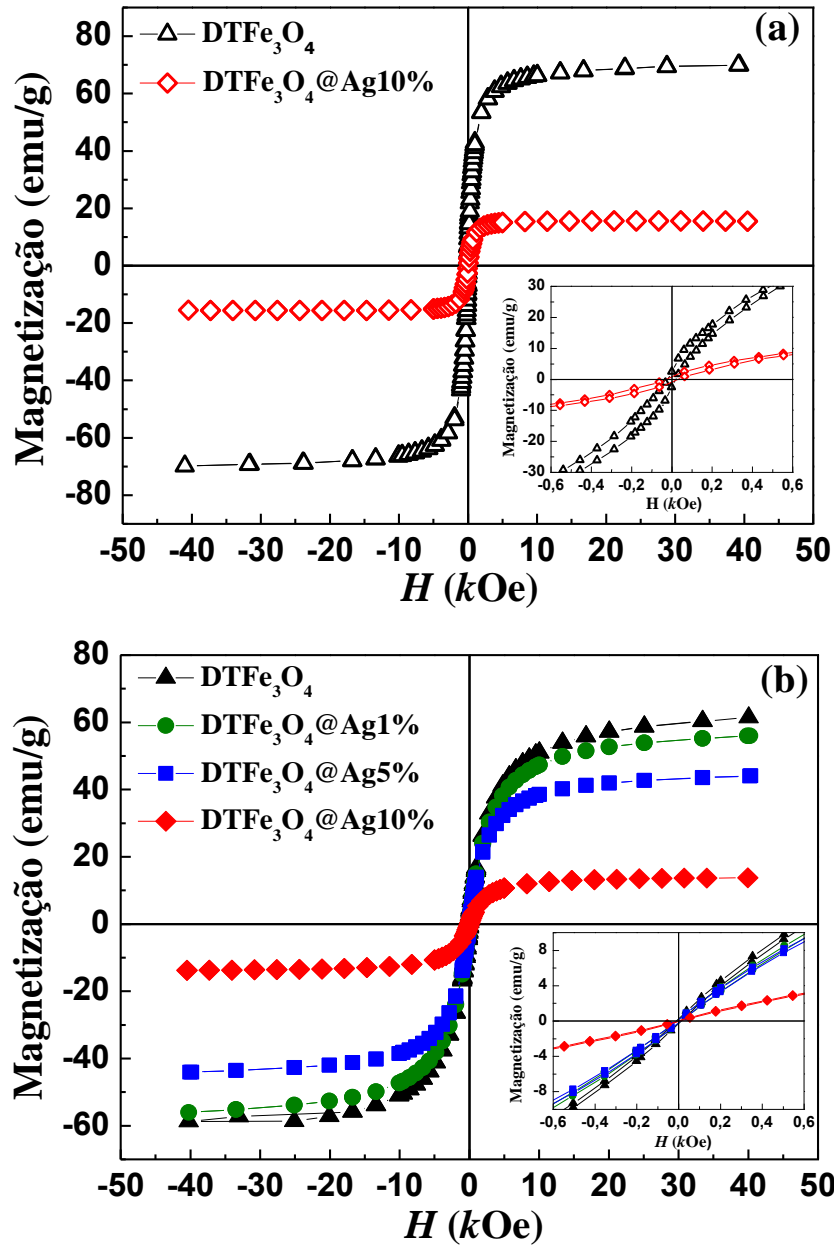
Para analisar o comportamento magnético dessas amostras, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado. A Figura 4.4.a mostra as medidas de  $M_{vs}H$  realizadas em 5 K para as amostras  $DTFe_3O_4$  e  $DTFe_3O_4@Ag10\%$  e a Figura 4.4.b mostra essas medidas realizadas em 220 K para as amostras  $DTFe_3O_4$ ,  $DTFe_3O_4@Ag1\%$ ,  $DTFe_3O_4@Ag5\%$  e  $DTFe_3O_4@Ag10\%$ . Vale ressaltar que em 220 K as amostras já se encontram no estado superparamagnético.

Na Figura 4.4 é possível perceber que a magnetização aumenta com o decréscimo da temperatura a qual a amostra é submetida, principalmente a amostra  $DTFe_3O_4$ . Isso se deve ao fato de que o aumento da temperatura durante a aplicação de um campo magnético, faz com que aumente a dificuldade dos momentos magnéticos se alinharem na direção desse campo.

Os destaques das Figura 4.4.a e Figura 4.4.b mostram as  $M_{vs}H$  em baixo campo, deixando em evidência que a coercividade e remanência são diferentes de zero para o primeiro caso (5 K) e nulas para o segundo (220 K). Isso pode ser explicado através da competição existente entre a energia térmica e a energia de barreira. Em 5 K as nanoestruturas encontram-se bloqueadas, já que a energia térmica não é suficiente para vencer a barreira de energia, diferentemente do que acontece em 220 K, pois a essa



temperatura o sistema já se encontra num estado desbloqueado ou num regime superparamagnético.



**Figura 4.4:** Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado: (a) Realizadas em 5 K nas amostras  $DTFe_3O_4$  e  $DTFe_3O_4@Ag10\%$ . (b) Realizadas em 220 K nas amostras  $DTFe_3O_4$ ,  $DTFe_3O_4@Ag1\%$ ,  $DTFe_3O_4@Ag5\%$  e  $DTFe_3O_4@Ag10\%$ .

Aparentemente nas medidas da Figura 4.4 a magnetização decresce com o aumento da concentração de Ag. De forma similar a esse resultado, muitos trabalhos encontrados na literatura também observam esse comportamento em nanocompósitos. A explicação utilizada para justificar esse decréscimo, geralmente é devido a contribuição do material não magnético na massa total da amostra [98,99] ou devido aos efeitos de

superfície serem maiores nos nanocompósitos do que em amostras puras [100]. Porém, acreditamos que não está acontecendo um decréscimo da  $M_S$  com a inserção da Ag, e sim uma falta de correção da massa real da amostra nas medidas magnéticas, já que a Ag não contribui magneticamente e a mesma deve ser desconsiderada para a normalização da magnetização.

Para as medidas magnéticas presente nessa seção não foi realizado essa correção, já que não foi possível saber a massa real de Ag presente em cada amostra. Mas, as curvas magnéticas foram normalizadas considerando a perda de massa de fração orgânica (Tabela 4.3) obtidas dos dados de TG.

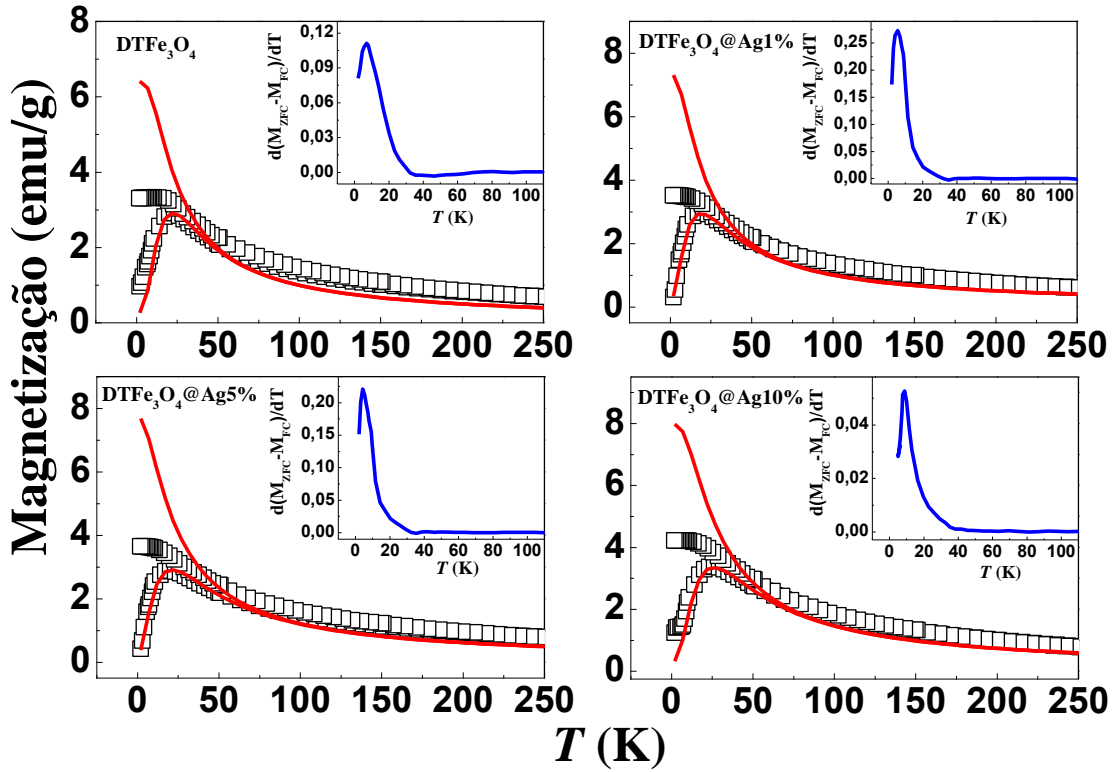
A Figura 4.5 mostra as medidas de magnetização em função da temperatura realizadas no modo ZFC/FC com um campo magnético aplicado de 50 Oe para as amostras  $DTFe_3O_4$ ,  $DTFe_3O_4@Ag1\%$ ,  $DTFe_3O_4@Ag5\%$  e  $DTFe_3O_4@Ag10\%$ . Através dessas medidas, é possível obter informações sobre a distribuição de tamanhos das partículas, efeitos de interação e as temperaturas de bloqueio e de irreversibilidade.

As curvas mostradas na Figura 4.5 apresentam características de sistemas superparamagnéticos, em que um máximo bem definido na ZFC é observado na região de baixa temperatura, indicando que as partículas estão bloqueadas e o cruzamento das curvas ZFC e FC acontece em temperaturas elevadas, indicando que as mesmas estão no estado superparamagnético.

Na Figura 4.5 também estão presentes os ajustes das curvas ZFC e FC (curvas em vermelho), realizados utilizando as equações 2.21 e 2.22. Porém, não foi possível ajustar as curvas FC em baixa temperatura. A explicação para isso, é devido as curvas FC apresentarem um comportamento independente da temperatura abaixo da temperatura máxima da ZFC, indicando um bloqueio coletivo dos momentos magnéticos das partículas [101–103]. Esse comportamento na FC também é discutido em diversos trabalhos, onde relatam que em sistemas diluídos, a FC aumenta à medida que a temperatura diminui, já em sistemas mais concentrados ela permanece quase constante com o decréscimo de T [104,105]. Além disso, é importante dizer que os melhores ajustes obtidos para essas curvas ZFC e FC foram quando o termo paramagnético de Curie ( $C/T$ ) foi considerado igual a zero.

Outro parâmetro que pode ser extraído através das curvas ZFC/FC é quando é aplicada a derivada da diferença entre as curvas ZFC e FC em relação a temperatura ( $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ ). O resultado dessa análise é que o perfil da curva gerada é proporcional a distribuição das temperaturas de bloqueio  $f(T_B)$  [101]. Neste sentido, foi

realizado essa análise para todas as amostras e os resultados são mostrados em destaque na parte superior da Figura 4.5 (curvas em azul), sendo assim, possível extrair a  $T_B$  mediana de cada amostra.



**Figura 4.5:** Medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC com  $H = 50$  Oe para as amostras  $\text{DTFe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{DTFe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}1\%$ ,  $\text{DTFe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}5\%$  e  $\text{DTFe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}10\%$ . A linha sólida vermelha é referente ao ajuste utilizando as equações 2.21 e 2.22. Os detalhes superiores são curvas (em azul) que representam a  $\frac{d(M_{\text{ZFC}} - M_{\text{FC}})}{dT}$ .

A Tabela 4.4 mostra os parâmetros extraídos das análises experimentais nas medidas ZFC/FC. Nela estão contidos os valores da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), largura da distribuição de volume ( $\sigma$ ), constante de anisotropia efetiva ( $K_{\text{eff}}$ ), magnetização de saturação ( $M_S$ ) e o tamanho médio das nanoestruturas estimados através dos parâmetros extraídos das medidas magnéticas. Esses parâmetros foram extraídos utilizando os valores de  $T_B$  e  $\sigma$  obtidos com a derivada da diferença entre as curvas ZFC e FC. A  $M_S$  foi ajustada no decorrer da aplicação do modelo, porém com valores de partida próximos a  $M_S$  obtida pelas medidas de  $M$  vs  $H$  da amostra pura ( $\text{DTFe}_3\text{O}_4$ ). Através destes ajustes foi possível extrair a constante de anisotropia magnética das quatro amostras e como mostrado na Tabela 4.4, a mesma diminui em função da concentração de prata. É conhecido na literatura que sistemas mais interagentes apresentam um aumento da

anisotropia efetiva. Portanto, provavelmente a inserção da Ag deve estar influenciando na superfície das nanopartículas, e assim reduzindo as interações entre elas.

Com base nesses parâmetros também foi possível estimar o tamanho médio das nanoestruturas. Para essa estimativa foi utilizado a equação 2.18 e considerado que as partículas apresentam formato esférico, onde o volume é dado por  $V = \frac{4\pi r^3}{3}$ . Através dessas equações foi encontrado o raio e em seguida o diâmetro das nanoestruturas. Esses valores são mostrados na última coluna da Tabela 4.4 e estão em bom acordo com os obtidos por DRX e MET.

**Tabela 4.4:**  $T_B$ ,  $\sigma$ ,  $K_{eff}$  e  $M_S$  das amostras  $DTFe_3O_4$ ,  $DTFe_3O_4@Ag1\%$ ,  $DTFe_3O_4@Ag5\%$  e  $DTFe_3O_4@Ag10\%$ . Esses valores foram extraídos dos ajustes realizados nas curvas ZFC/FC. Também estão presente o tamanho médio das nanoestruturas estimados a partir dos dados obtidos através da realização dos ajustes.

Amostras	$T_B$ (K)	$\sigma$	$K_{eff}$ ( $erg/cm^3$ )	$M_S$ ( $emu/g$ )	Tamanho (nm)
$DTFe_3O_4$	9,70	0,56	$2,50 \times 10^5$	62,0	2,9 (2)*
$DTFe_3O_4@Ag1\%$	6,60	0,70	$2,05 \times 10^5$	60,0	2,8 (1)
$DTFe_3O_4@Ag5\%$	6,38	0,78	$1,82 \times 10^5$	58,0	2,9 (2)
$DTFe_3O_4@Ag10\%$	9,80	0,65	$1,58 \times 10^5$	55,0	3,4 (4)

\*A indicação 2,9 (2) corresponde a  $2,9 \pm 0,2$ .

Nessas amostras sintetizadas via DT não foi possível realizar um estudo quanto a aplicações via HM, já que ao obter algumas medidas de hipertermia (não mostradas) foi constatado que a variação de temperatura dessas nanoestruturas não ultrapassaram 3 °C mesmo para períodos longos de medida. Importante notar que mesmo elas tendo apresentado um bom controle na distribuição de tamanhos e  $M_S$  relativamente altos, têm sido ineficazes nos testes com hipertermia magnética. A justificativa desse não aquecimento pode estar relacionado ao fato dos laços das  $M_v$ sH não apresentarem uma determinada área (mesmo sem a presença de coercividade e remanência). Por exemplo, no trabalho de Boubeta e colaboradores [80] é observado que a amostra com histerese de maior área foi a que apresentou maior SAR. Sendo assim, como forma de estudar essa técnica (HM), foram produzidas NP's por uma nova rota de síntese utilizando o método de co-precipitação. Todas as análises dessas amostras serão discutidas a seguir.

## 4.2. Co-precipitação (CP)

Para as amostras sintetizadas via co-precipitação, além de um estudo das propriedades estruturais e magnéticas, também foram feitas análises via hipertermia magnética.

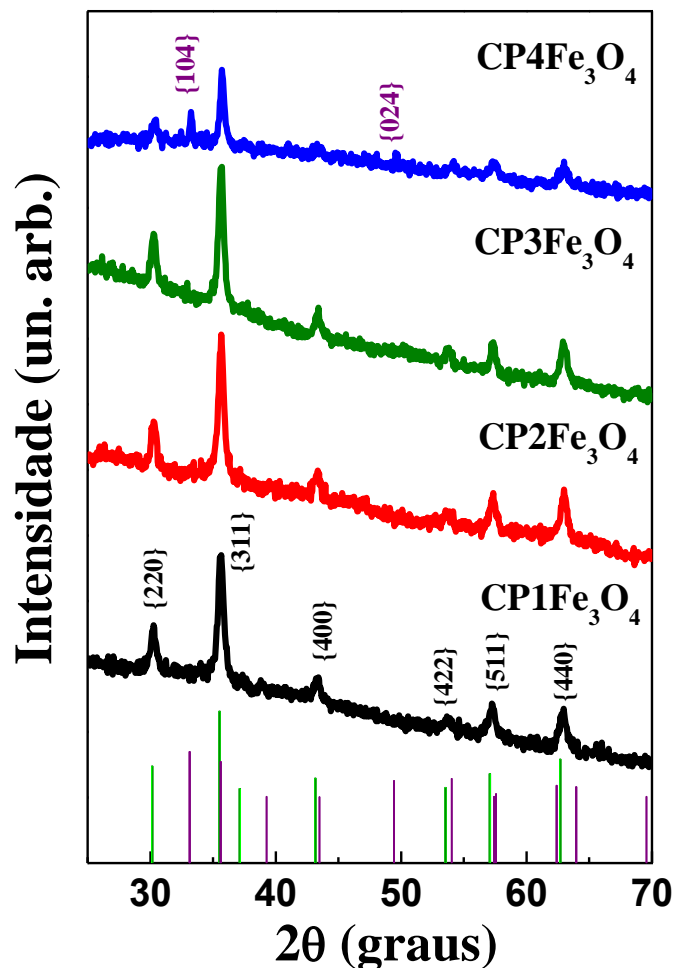
Inicialmente, foi sintetizada uma amostra de  $Fe_3O_4$  calcinada a 300 °C/3h. Partindo desta amostra, foram realizados novos tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, com o objetivo de obter NP's com diferentes tamanhos médios e com  $M_S$  maiores.

O primeiro sistema estudado é composto por quatro amostras de  $Fe_3O_4$ . A primeira trata-se das NP's de  $Fe_3O_4$  calcinadas à 300 °C/3 h ( $CP1Fe_3O_4$ ). As demais amostras foram produzidas a partir desta. A metodologia empregada para produzir as demais amostras foi em utilizar uma pequena quantidade da  $CP1Fe_3O_4$  e em seguida submeter em 300 °C/3h ( $CP2Fe_3O_4$ ), 400 °C/3h ( $CP3Fe_3O_4$ ) e 500 °C/3h ( $CP4Fe_3O_4$ ).

A Figura 4.6 mostra os padrões de DRX para esse primeiro sistema de amostras. Ao comparar esses padrões com os presentes na literatura (ICSD 084611), é possível verificar que as amostras quando submetidas até 400 °C apresentam a formação da fase do  $Fe_3O_4$  com simetria cúbica e grupo espacial  $Fd3m$ . Porém, a  $CP4Fe_3O_4$  não exhibe apenas essa fase, e sim uma mistura das fases cristalinas do  $Fe_3O_4$  e do  $\alpha - Fe_2O_3$  (ICSD 024004) [106], sendo que esta última possui simetria romboédrica e grupo espacial  $R-3c$ . Foi verificado também que para amostras recalcinadas acima de 500 °C/3 h (resultados não mostrados) há uma transição completa da fase do  $Fe_3O_4$  para  $\alpha - Fe_2O_3$ .

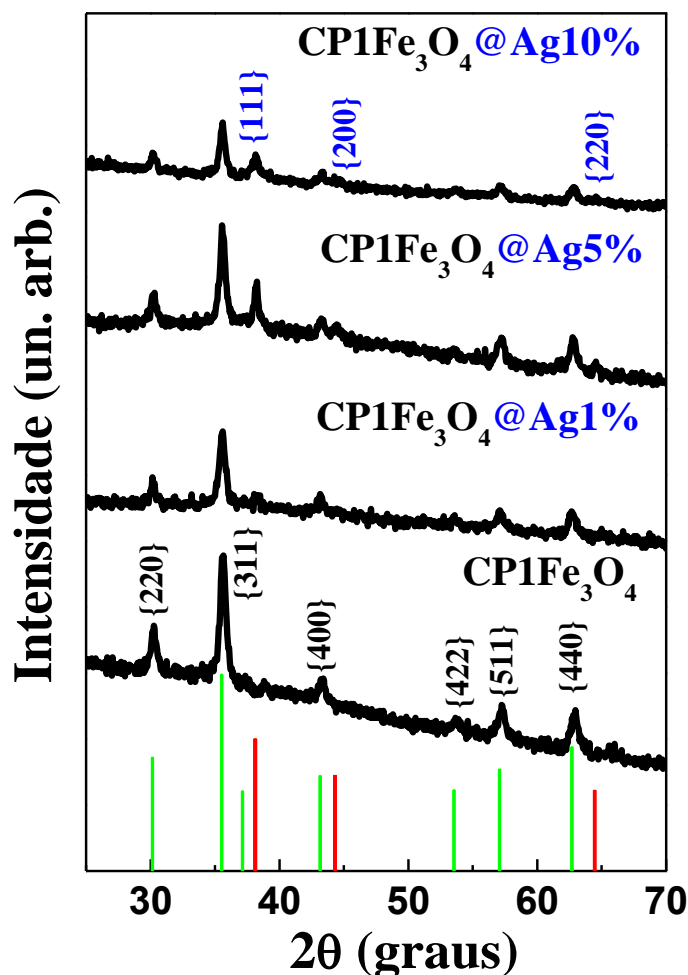
Nas amostras obtidas via CP (Figura 4.6) também foi realizado o processo com a inserção de 1, 5 e 10 % de Ag. Para tal, foi adotado como NP's semente a amostra  $CP1Fe_3O_4$ , e este segundo sistema é mostrado nos padrões de DRX da Figura 4.7. Ao comparar esses padrões com os presente na literatura, percebe-se que os mesmos apresentam duas fases cristalinas, uma referente ao  $Fe_3O_4$  (ICSD 084611) e outra referente a Ag (ICSD 064994).

Nas amostras  $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$  e  $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$  ocorreu a mesma inversão nas intensidades dos picos da Ag vista nas amostras da seção 4.1. Os picos referentes a Ag apresentaram intensidades maiores na amostra sintetizada com menor concentração de prata, ou seja, na  $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$ . A explicação para tal comportamento é igual a descrita na seção 4.1.



**Figura 4.6:** Padrões de DRX para as amostras CP1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CP2Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CP3Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CP4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas pelo método de CP. As barras verticais verdes correspondem ao padrão de DRX do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 084611) e as barras verticais roxas correspondem a contribuição da fase do  $\alpha - Fe_2O_3$ .

Comparando os padrões da Figura 4.7 com os da Figura 4.1 nota-se algumas diferenças. Os picos referente a estrutura cristalina da Ag são muito mais intensos e estreitos para as amostras sintetizadas via DT do que as via CP, o que faz com que nesse primeiro método essa fase tenha uma cristalinidade muito maior do que no segundo. Além disso, para as amostras da Figura 4.7 os picos referente a fase do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentam uma intensidade relativa maior do que da Ag. Com base nessas afirmações, é possível considerar que a metodologia empregada influencia na estrutura final das NP's.



**Figura 4.7:** Padrões de DRX para as amostras  $CP1Fe_3O_4$ ,  $CP1Fe_3O_4@Ag1\%$ ,  $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$  e  $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$  sintetizadas pelo método de co-precipitação. As barras verticais verdes e vermelhas correspondem aos padrões de DRX do  $Fe_3O_4$  e da Ag (ICSD 084611 e ICSD 064994, respectivamente).

Os valores do tamanho médio dos cristallitos estimados para as amostras das Figuras 4.6 e 4.7 são mostrados na Tabela 4.5. Todas as estimativas foram realizadas utilizando a equação de Scherrer (equação 2.2) e os mesmos passos adotados nos resultados da seção 4.1. Com base nos dados apresentados nessa tabela, percebe-se que não houve mudanças significativas no tamanho médio dos cristallitos da fase de  $Fe_3O_4$  com o aumento da temperatura de calcinação nem com o aumento da inserção de Ag.

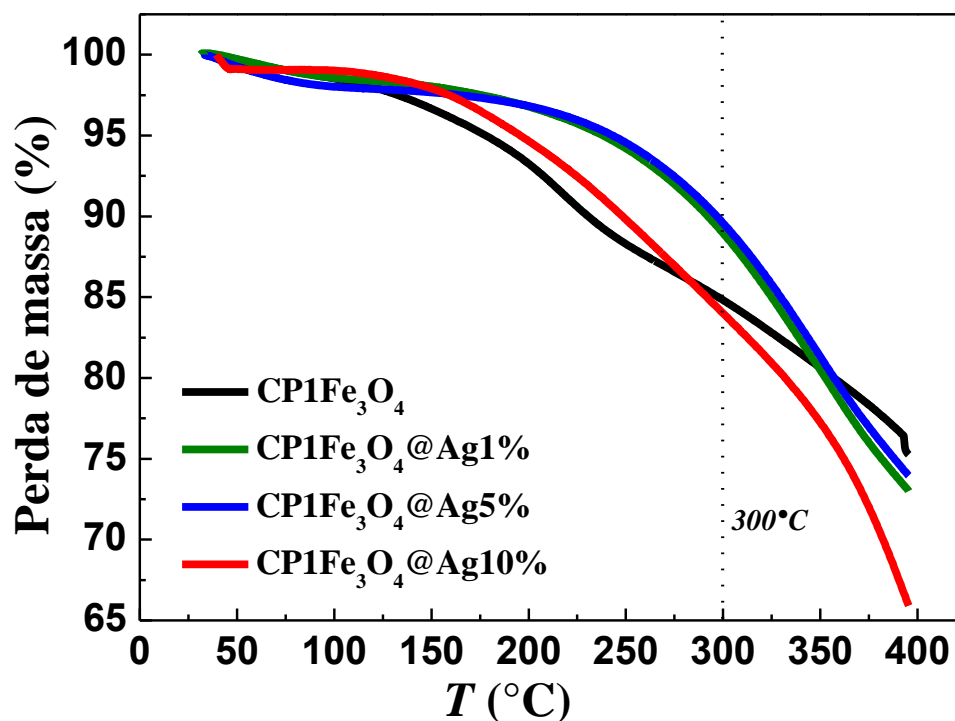
Os picos de DRX, referente a fase da magnetita, das amostras sintetizadas via CP (Figuras 4.6 e 4.7) são mais estreitos do que os das amostras obtidas via DT (Figura 4.1), o que implica em nanoestruturas com tamanhos médios dos cristallitos maiores (ver Tabelas 4.2 e 4.5). Esses resultados estão de acordo com o esperado, já que o método de decomposição térmica utiliza de temperaturas mais baixas para sintetizar as NP's.

**Tabela 4.5:** valores dos tamanhos médios dos cristalitos referente as amostras das figuras 4.6 e 4.7 estimados pela equação de Scherrer.

Amostras	Tamanho (nm)
$CP1Fe_3O_4$	15 (2)*
$CP2Fe_3O_4$	16 (1)
$CP3Fe_3O_4$	16 (2)
$CP4Fe_3O_4$	16 (3)
$CP1Fe_3O_4@Ag1\%$	16 (3)
$CP1Fe_3O_4@Ag5\%$	16 (1)
$CP1Fe_3O_4@Ag10\%$	17 (3)

\*A indicação 15 (2) corresponde a  $15 \pm 2$ .

De forma similar ao que foi realizado nas amostras sintetizadas via o método de decomposição térmica, também foram realizadas medidas de TG para algumas dessas amostras, utilizando as mesmas condições e esses resultados estão apresentados na Figura 4.8.



**Figura 4.8:** Medidas de TG para as amostras  $CP1Fe_3O_4$ ,  $CP1Fe_3O_4@Ag1\%$ ,  $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$  e  $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$ . A linha vertical pontilhada indica a temperatura de tratamento das amostras.

Analogamente ao que já havia sido observado na seção 4.1, ao analisar os resultados de TG é possível perceber que também há uma perda de massa até a



temperatura de síntese (300 °C). Apesar dos métodos de síntese utilizarem reagentes de partidas diferentes, a explicação para as perdas de massa observadas nessas análises são as mesmas das observadas nas amostras obtidas pelo método de DT. A primeira região de perda está relacionada com a evaporação da água (até ~120 °C) e a segunda com a decomposição dos compostos orgânicos utilizados nos precursores de partida, fazendo com que mesmo acima de 300 °C ainda existam resíduos orgânicos na amostra.

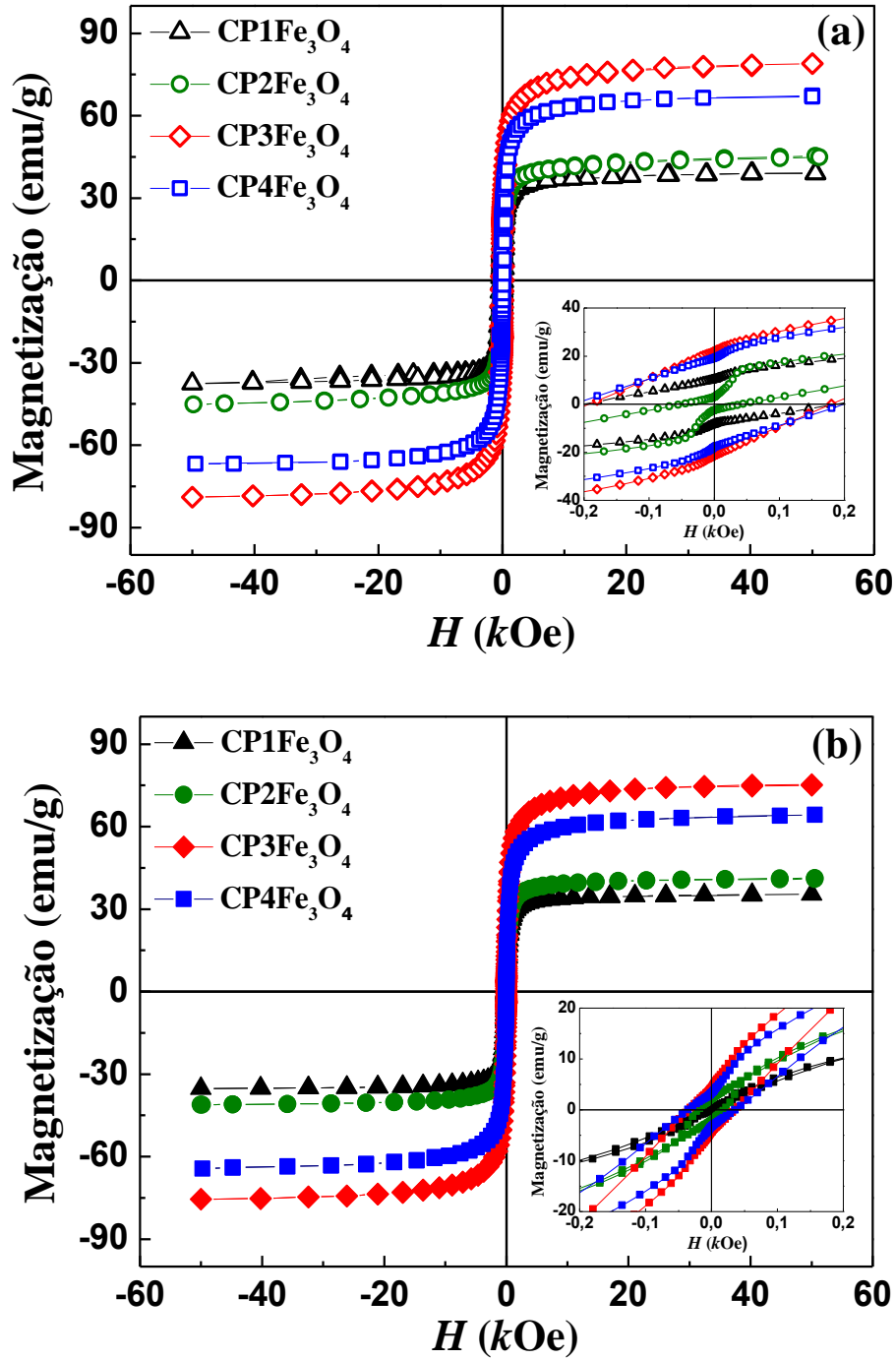
Nota-se na Tabela 4.6 que os valores percentuais referente a perda de massa do sistema de amostras mostrado na Figura 4.7 são maiores que os dos sistemas de amostras obtidas via síntese de DT, o que pode estar relacionado a quantidade de massa dos reagentes orgânicos de partida. Importante ressaltar que esses valores de perda foram considerados para normalização da massa (da fase  $Fe_3O_4$ ) nas medidas magnéticas que serão mostradas a seguir.

**Tabela 4.6:** Valores da perda de massa das amostras sintetizadas via co-precipitação.

<b>Amostras</b>	<b>Perda de massa</b>
$CP1Fe_3O_4$	25%
$CP1Fe_3O_4@Ag1\%$	27%
$CP1Fe_3O_4@Ag5\%$	26%
$CP1Fe_3O_4@Ag10\%$	34%

As Figuras 4.9.a e 4.9.b mostram as medidas de  $M_{vsH}$  realizadas em 5 e 220 K para as amostras  $CP1Fe_3O_4$ ,  $CP2Fe_3O_4$ ,  $CP3Fe_3O_4$  e  $CP4Fe_3O_4$ . Todas essas medidas foram normalizadas considerando a perda de massa obtida dos resultados de TG da amostra  $CP1Fe_3O_4$ , uma vez que todas foram obtidas com a mesma quantidade de reagente orgânico. Nesses resultados, percebe-se que a magnetização das medidas realizadas em 5 K não apresentaram aumento considerável em relação as de 220 K.

O objetivo de obter amostras com  $M_S$  mais altas se deu como uma forma de avaliar a dependência desse parâmetro nas NP's sementes para aplicações via hipertermia magnética. Com base nos resultados mostrados na Figura 4.9 é possível notar que de fato a magnetização de saturação aumentou com a temperatura de calcinação, exceto para a amostra  $CP4Fe_3O_4$  que como já foi mencionado possui em sua composição, as fases de  $Fe_3O_4$  e  $\alpha - Fe_2O_3$ . Nota-se também que a amostra que exibiu o maior valor de  $M_S$  foi a  $CP3Fe_3O_4$ . Portanto, com a avaliação da  $M_S$  das NP's sementes, um terceiro sistema de amostras foi estudado e é discutido no apêndice dessa dissertação.



**Figura 4.9:** Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras  $CP1Fe_3O_4$ ,  $CP2Fe_3O_4$ ,  $CP3Fe_3O_4$  e  $CP4Fe_3O_4$ . (a) realizadas em 5 K e (b) realizadas em 220 K.

Os destaques das Figuras 4.9.a e 4.9.b mostram as mesmas medidas de  $M$  vs  $H$  na região de baixo campo, deixando em evidência que em 5 K (medidas com símbolos abertos) a coercividade e remanência são diferentes de zero e que para as medidas em 220 K essas duas grandezas são praticamente nulas. Além disso, nota-se que há um leve estrangulamento das curvas na região de baixo campo, ou seja, o campo coercivo e a

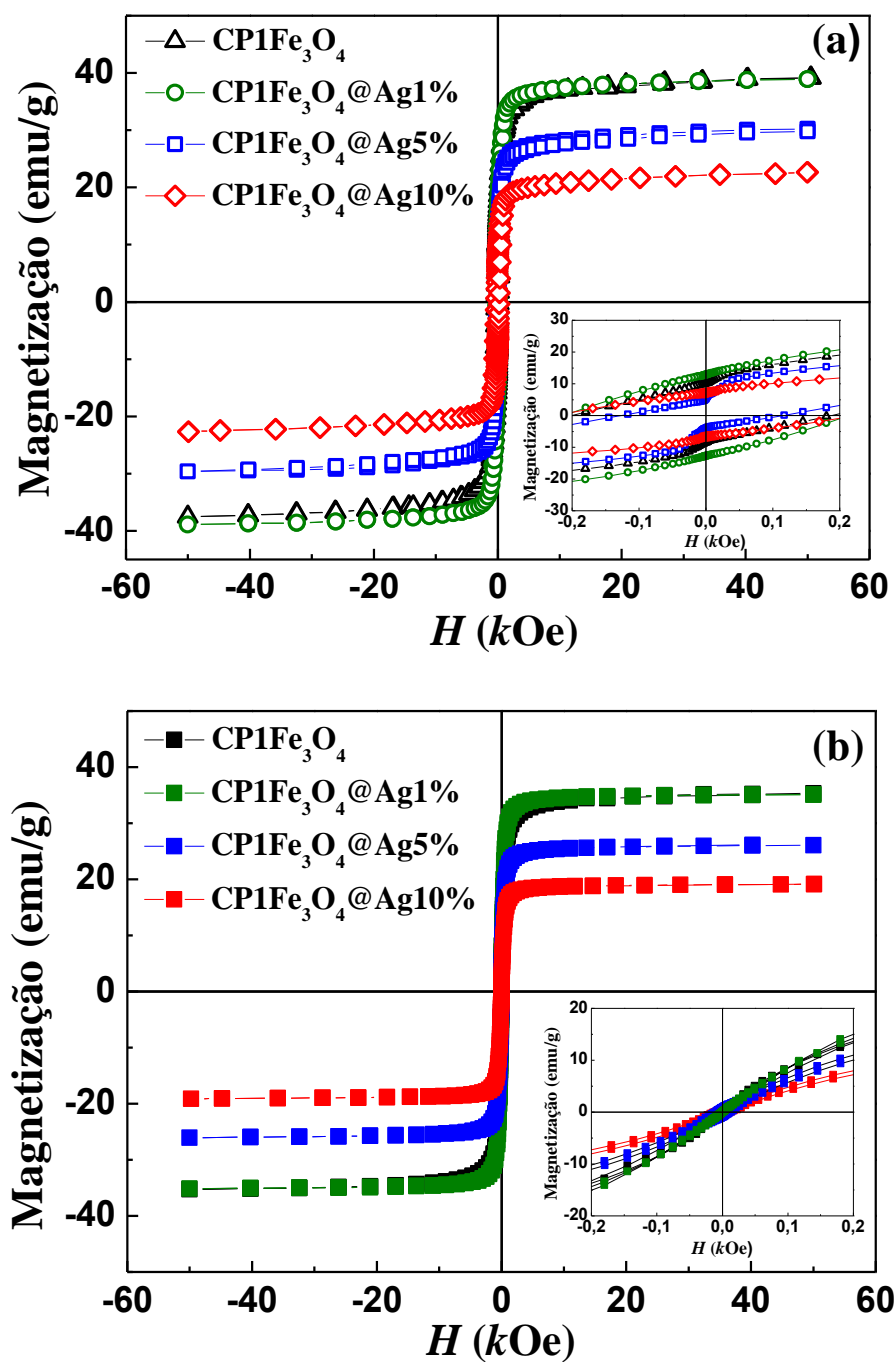
magnetização remanente são levemente estreitados nessa região. Esse estrangulamento é ainda mais evidente na amostra  $CP2Fe_3O_4$ .

Esse comportamento é presente em sistemas de nanopartículas muito pequenas que possuem spins não compensados na superfície das partículas [107,108]. Mas essa justificativa é válida em amostras que possuem um efeito de superfície alto, o que provavelmente não ocorre nas amostras estudadas, já que as NP's são relativamente grandes com tamanhos da ordem de 16 nm. Nesse sentido, possivelmente a superfície das nanopartículas deve estar sendo modificada, por exemplo, oxidando, criando regiões de estados não compensados na superfície. Como consequência disso, uma interação dessa região com o caroço da partícula (estado ferromagnético) pode estar originando o estrangulamento das curvas.

As Figuras 4.10.a e 4.10.b mostram as curvas de MvsH realizadas em 5 K e 220 K para as amostras  $CP1Fe_3O_4$ ,  $CP1Fe_3O_4@Ag1\%$ ,  $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$  e  $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$ . Todas essas medidas foram normalizadas considerando a perda de massa obtida dos resultados de TG (Tabela 4.6), ou seja, foi utilizado apenas a massa real das amostras.

O destaque dessas figuras mostram as medidas de MvsH em baixo campo, deixando em evidência que em 5 K a coercividade e remanência são diferentes de zero, porém em 220 K são nulas. É possível perceber que nessas amostras também aparece um estrangulamento na região de baixo campo nas medidas realizadas em 5 K. Para esse sistema, esse comportamento também não deve ser devido efeitos de superfície, pela mesma justificativa apresentada anteriormente. Porém, Wu e colaboradores mostram que em regiões de baixas temperaturas em baixo campo, nanopartículas de prata com tamanho médio de 11 nm apresentam um comportamento superparamagnético, o qual resultará numa magnetização remanente igual a zero [109]. Em consequência desses fatos, o estrangulamento observado nessas amostras podem estar relacionados à uma competição da fase ferromagnética do caroço ( $Fe_3O_4$ ) e a contribuição paramagnética da Ag.

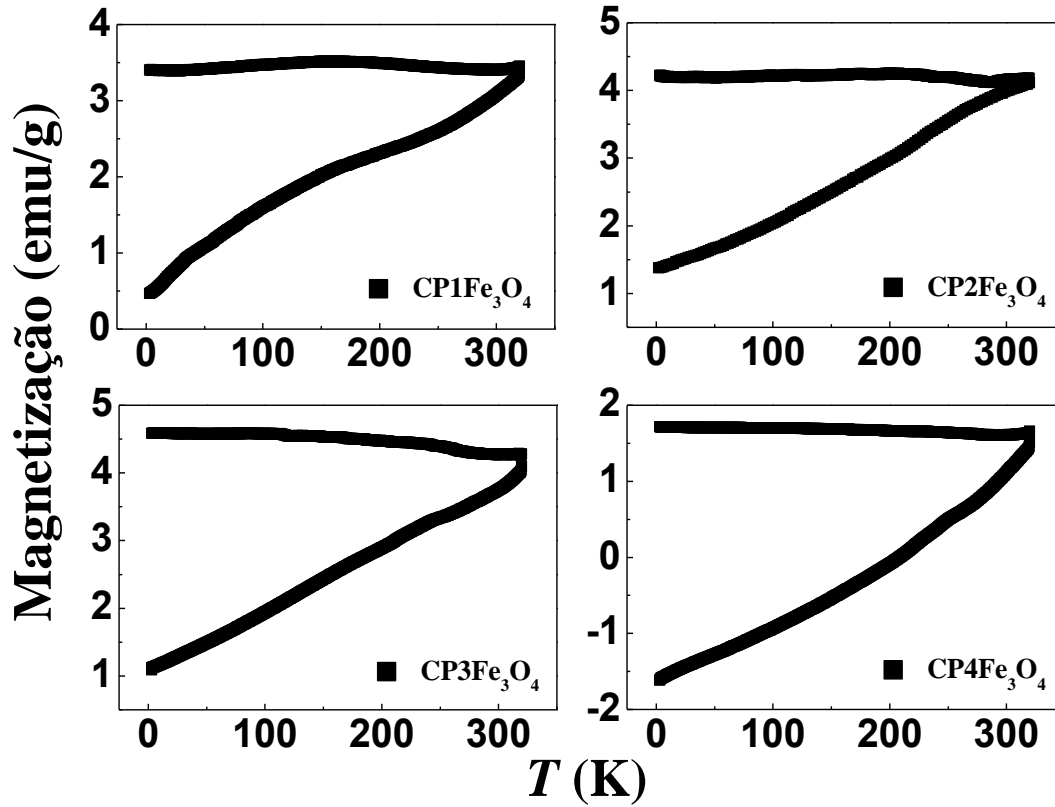
Comparando as medidas magnéticas dessas amostras com as obtidas pelo método de decomposição térmica percebe-se que a magnetização de saturação para esse sistema (Figura 4.10) é menor. Isto provavelmente deve estar relacionado com a metodologia de obtenção das amostras que podem influenciar alguns fatores estruturais. E assim como nas medidas da seção 4.1, estas também apresentaram um decréscimo na  $M_s$  com o aumento da concentração de Ag. Esse comportamento também foi devido a correção da massa de Ag não ter sido feita para essas medidas.



**Figura 4.10:** Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado realizada nas amostras CP1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag, com x = 0, 1, 5 e 10% de Ag. (a) realizadas em 5 K e (b) realizadas em 220 K.

A Figura 4.11 mostra as medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC com um campo aplicado de 50 Oe, realizadas nas amostras CP1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CP2Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CP3Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CP4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Já a Figura 4.12 mostra as medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC realizadas nas amostras CP1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,

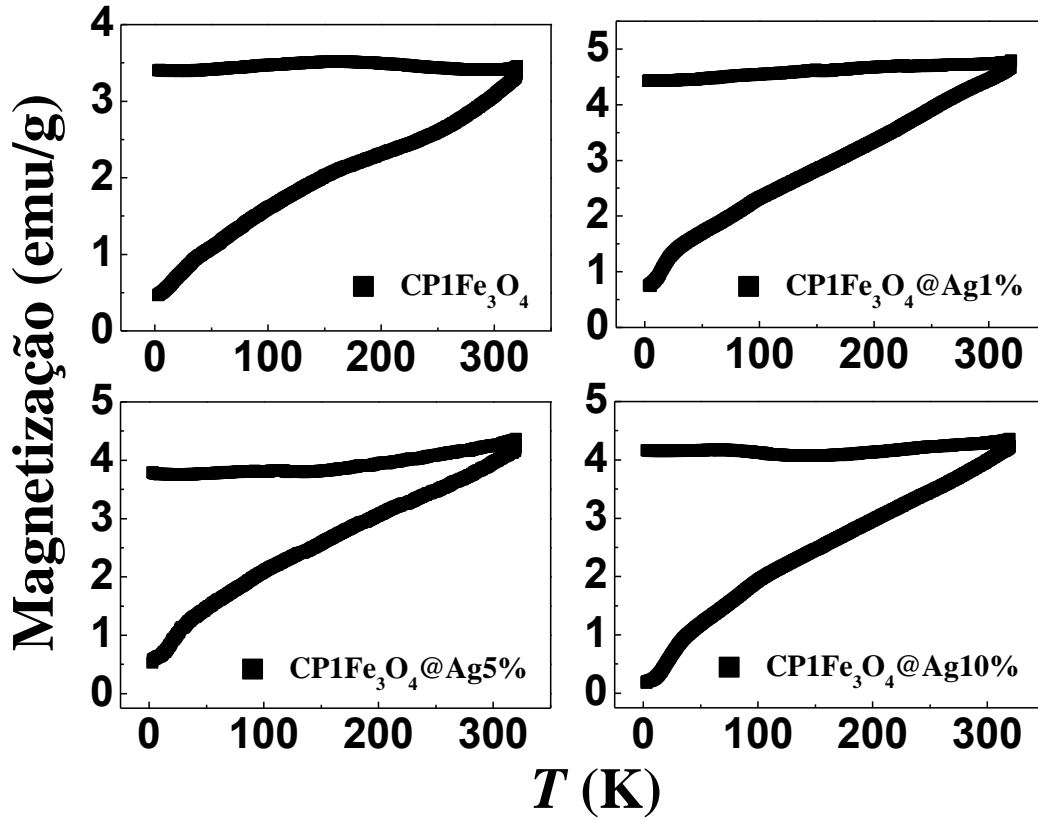
$CP1Fe_3O_4@Ag1\%$ ,  $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$  e  $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$ . Todas essas curvas também foram normalizadas pela massa real das amostras.



**Figura 4.11:** Medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC com  $H = 50$  Oe para as amostras  $CP1Fe_3O_4$ ,  $CP2Fe_3O_4$ ,  $CP3Fe_3O_4$  e  $CP4Fe_3O_4$

Analisando os resultados das Figuras 4.11 e 4.12 é possível perceber que todas as curvas exibem temperaturas de irreversibilidade acima de 300 K. Alguns trabalhos relatam que em sistemas com forte interação dipolar o máximo da ZFC se desloca para temperaturas mais altas, fazendo com que apresentem picos mais alargados, consequentemente exibam um aumento na  $T_B$  [104,110,111]. Segundo Lima Jr e colaboradores há curvas de ZFC/FC que apresentam  $T_{irr}$  tão altas que os equipamentos nem conseguem detectá-las. Esses tipos de curvas caracterizam bem sistemas com forte interação dipolar [88]. Portanto, diante dessas informações, podemos afirmar que esses sistemas de amostras (Figuras 4.11 e 4.12) são bem mais interagentes do que o sistema presente na seção 4.1. Mesmo que considerássemos esse sistema não interagente, um aumento da  $T_{irr}$  iria ser observado nessas amostras, pois essas nanoestruturas apresentaram tamanhos médios maiores do que as obtidas via DT. O fato das curvas FC praticamente não aumentarem com o decréscimo da temperatura, pode ser devido à

interação dipolar desses sistemas ser tão forte, que faz com que os spins não se alinhem para que contribuam em um aumento da magnetização. Como no sistema obtido via DT essa interação é bem menor, isso só aconteceu em baixa temperatura.



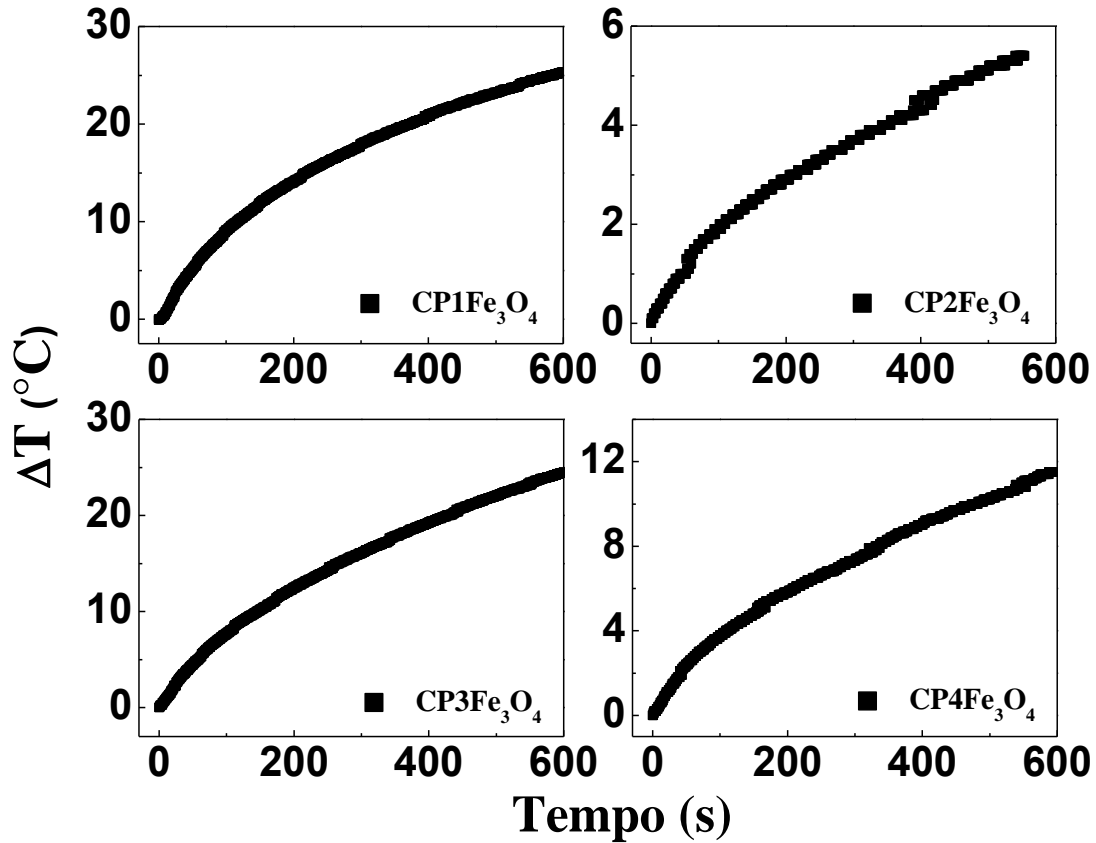
**Figura 4.12:** Medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC/FC com  $H = 50$  Oe para as amostras  $CP1Fe_3O_4$ ,  $CP1Fe_3O_4@Ag1\%$ ,  $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$  e  $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$ .

Diante do comportamento apresentado por essas medidas não foi possível extrair a  $T_B$  através da derivada da diferença entre as curvas ZFC e FC em relação a temperatura, já que as curvas apresentaram uma distribuição muito larga. Também não foi aplicado o modelo utilizando as equações 2.21 e 2.22, por esses sistemas serem altamente interagentes. Essas limitações fizeram com que também não fosse possível realizar um estudo da constante de anisotropia com o aumento da concentração de Ag como foi feito nas amostras sintetizadas via DT.

Por outro lado, os resultados de hipertermia magnética (HM) no conjunto de amostras obtidas via co-precipitação indicam que esses sistemas podem ser promissores para aplicação da técnica na biomedicina. Para realização das medidas de HM, as nanoestruturas foram suspensas em 0,5 ml de água e submetidas a ação de um campo magnético AC de 200 G e frequência de 307 KHz. Ressaltando que as amostras também

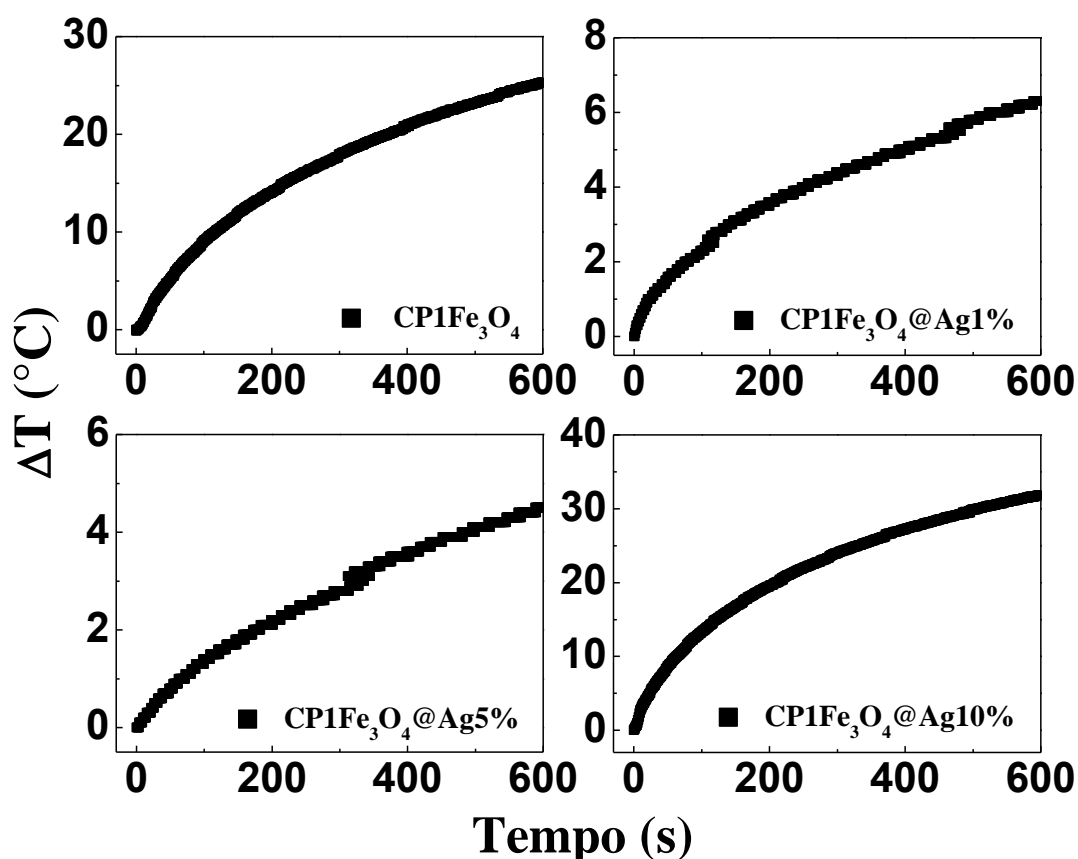
foram submetidas a análises de HM sob frequência menor (não apresentadas), porém a variação de temperatura foi menor.

Seguindo a ordem de preparação das amostras, as primeiras análises dessa técnica se deram nas amostras de  $Fe_3O_4$  calcinadas em diferentes temperaturas. A Figura 4.13 mostra a variação da temperatura ( $\Delta T$ ) em relação ao tempo de medida para as amostras  $CP1Fe_3O_4$ ,  $CP2Fe_3O_4$ ,  $CP3Fe_3O_4$  e  $CP4Fe_3O_4$ .



**Figura 4. 13:** Variação da temperatura em função do tempo de medida para as amostras  $CP1Fe_3O_4$ ,  $CP2Fe_3O_4$ ,  $CP3Fe_3O_4$  e  $CP4Fe_3O_4$ . Essas medidas foram realizadas com aplicação de um campo magnético AC de 200 G.

Já a Figura 4.14 mostra a variação da temperatura em relação ao tempo de medida para as amostras  $CP1Fe_3O_4$ ,  $CP1Fe_3O_4@Ag1\%$ ,  $CP1Fe_3O_4@Ag5\%$  e  $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$ . O objetivo principal desse tipo de análise nessas amostras foi para avaliar se a Ag contribui no aumento da variação de temperatura em relação ao tempo e consequentemente do SAR, verificando assim se a inserção da mesma acarreta num aumento da eficiência das nanoestruturas para aplicação via hipertermia.



**Figura 4.14:** Variação da temperatura em função do tempo de medida para as amostras  $\text{CP1Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CP1Fe}_3\text{O}_4@Ag1\%$ ,  $\text{CP1Fe}_3\text{O}_4@Ag5\%$  e  $\text{CP1Fe}_3\text{O}_4@Ag10\%$ . Essas medidas foram realizadas com aplicação de um campo magnético AC de 200 G.

De acordo com os resultados mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14, é possível perceber que as amostras  $\text{CP1Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CP3Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{CP1Fe}_3\text{O}_4@Ag10\%$  apresentaram as maiores variação de temperatura ( $\Delta T$ ), com valores de aproximadamente  $25^{\circ}\text{C}$  para  $\text{CP1Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{CP3Fe}_3\text{O}_4$  e  $31^{\circ}\text{C}$  para  $\text{CP1Fe}_3\text{O}_4@Ag10\%$ , em um tempo de exposição de 600 segundos. Portanto, estas foram as que geraram mais calor ao serem submetidas a aplicação de um campo magnético AC.

Para aplicação na HM é necessário elevar a temperatura entre  $42^{\circ}\text{C}$  e  $45^{\circ}\text{C}$ . Então, fazendo uma análise com a temperatura ambiente, percebe-se que é necessário um  $\Delta T$  de pelo ao menos  $18^{\circ}\text{C}$ . Sendo assim, esses resultados (Figuras 4.13 e 4.14) mostram que as amostras  $\text{CP1Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CP3Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{CP1Fe}_3\text{O}_4@Ag10\%$  podem ser aplicadas em tratamentos usando hipertermia magnética.

A última coluna da Tabela 4.7 mostra os valores estimados para o SAR utilizando a equação 2.31. A descrição de como estas estimativas foram feitas é mostrada detalhadamente na seção 3.2.5. É importante ressaltar que os valores utilizados para



$\Delta T/\Delta t$  foram extraídos dessas curvas, a  $m_{liq}$  foi equivalente a 0,5 ml de água e a  $m_{NP's}$  foi a quantidade de amostra utilizada para efetuação de cada medida.

Analisando os resultados de SAR e de  $\Delta T$  das amostras  $CP1Fe_3O_4$ ,  $CP3Fe_3O_4$ ,  $CP4Fe_3O_4$  e  $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$  mostrados na Tabela 4.7, é possível perceber que há uma incompatibilidade entre os valores desses resultados, já que o valor do SAR da amostra  $CP3Fe_3O_4$  foi muito diferente das demais amostras. Essa discrepância está associada a quantidade de massa da amostra utilizada para realização das medidas, uma vez que as curvas não são normalizadas pela massa. Para as amostras  $CP1Fe_3O_4$  e  $CP1Fe_3O_4@Ag10\%$  foi utilizado cerca de 15 mg, enquanto que para as demais foi utilizado entre 3 e 4 mg.

Alguns trabalhos presentes na literatura trazem discussões de que o valor do SAR tem uma forte dependência com algumas propriedades estruturais e magnéticas, como por exemplo, a forma e o tamanho das NP's, a magnetização de saturação, a anisotropia magnética, a aglomeração das NP's e também a amplitude e frequência do campo magnético AC que são aplicados [86,88]. Segundo Hergt e colaboradores os valores mais altos de SAR são obtidos em partículas que possuem tamanhos na faixa da transição do estado ferromagnético para o superparamagnético [112]. Já Guardia e colaboradores e Noh e colaboradores fazem uma análise da eficiência de aquecimento em NP's de óxido de Fe de mesmo tamanho, mas de morfologias diferentes [113,114]. Nesses resultados, eles observaram que NP's em forma de cubos possuem uma eficiência de aquecimento maior do que em nanopartículas esféricas. Dias e colaboradores têm estudado uma nova classe de NP's de óxido de Fe para aplicação via HM [115]. Essas NP's apresentam uma morfologia de nanoanéis com diâmetro de aproximadamente 100 nm e se encontram num estado de vórtice magnético, como consequência disso é o aumento considerável no  $SAR = 426 W/g$  e  $M_S = 89 emu/g$ .

Sendo assim, para uma melhor compreensão da relação existente entre as propriedades estruturais e magnéticas com os valores do SAR das amostras, é apresentado na Tabela 4.7 os dados estimados e extraídos de medidas realizadas em todas as amostras estudadas nesta seção.

Percebe-se que não houve praticamente alteração nos tamanhos médios das nanoestruturas. Portanto, o SAR não apresentou dependência com essa propriedade. No entanto, houveram alterações significativas na  $M_S$ , mesmo sem modificar o tamanho

médio das nanoestruturas, e as duas amostras com maiores valores de SAR apresentaram os maiores valores de  $M_S$ .

Fazendo uma análise nas amostras onde foi inserida a Ag, nota-se que o SAR não varia sistematicamente com a concentração de Ag nas amostras. Essa situação pode estar relacionada em como se encontra a estrutura da Ag nas amostras. O fato de nessas amostras o SAR também não aumentar sistematicamente com a  $M_S$  pode ser explicado pelo fato dos valores de  $M_S$  mostrados na Tabela 4.7 não serem reais, já que não foi possível normalizar as curvas de magnetização em função do campo descontando a massa da Ag. Vale ressaltar também que além da dependência da  $M_S$ , o aumento do SAR pode estar relacionado com outras propriedades estruturais e magnéticas das amostras.

**Tabela 4.7:** Valores dos tamanhos dos cristalitos (estimados pela equação de scherrer), magnetização de saturação (extraída das MvsH), variação de temperatura (extraídas das medidas de hiptermia) e SAR (estimados utilizando a equação 2.31) das amostras obtidas via co-precipitação.

Amostras	Tamanho (nm)	$M_S$ (emu/g)	$\Delta T$ (°C)	SAR (W/g)
$CP1Fe_3O_4$	15 (2)*	34	25	12 (1)
$CP2Fe_3O_4$	16 (1)	40	5	10 (1)
$CP3Fe_3O_4$	16 (2)	73	25	40 (2)
$CP4Fe_3O_4$	16 (3)	62	11	21 (1)
$CP1Fe_3O_4@Ag1\%$	16 (3)	34	6	11 (1)
$CP1Fe_3O_4@Ag5\%$	16 (1)	25	4	8 (1)
$CP1Fe_3O_4@Ag10\%$	17 (3)	18	31	15 (1)

\*A indicação 15 (2) corresponde a  $15 \pm 2$ .

Vale ressaltar que a escolha da amostra  $CP1Fe_3O_4$  como NP's semente ocorreu antes da realização dessas medidas de HM, e após analisá-las foi verificado que a amostra  $CP3Fe_3O_4$  também seria promissora para essa aplicação, por ter apresentado um valor de SAR próximo ao valor padrão para NP's esféricas de  $Fe_3O_4$  e também por apresentar o maior valor de  $M_S$ . Sendo assim, foi sintetizado um novo sistema de amostras tendo como NP's sementes a amostra  $CP3Fe_3O_4$ . Esse sistema se encontra no apêndice dessa dissertação.

## CAPÍTULO 5

### 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparadas nanopartículas de  $Fe_3O_4$  e nanocompósitos de  $Fe_3O_4@Ag$  com 1, 5 e 10 % de Ag, utilizando os métodos de decomposição térmica e co-precipitação. Ambos os métodos foram eficazes para produção dessas nanoestruturas, pois os dados de DRX confirmaram a formação da fase cristalina do  $Fe_3O_4$  para as amostras puras (com exceção da amostra preparada pelo método de CP quando recalcinada a 500 °C, que apresentou transição de fase para o  $\alpha - Fe_2O_3$ ), e para as amostras onde foi inserida a Ag foi verificado a presença tanto da fase do  $Fe_3O_4$  quanto da Ag.

As estimativas dos tamanhos médios dos cristalitos foram feitas utilizando a equação de Scherrer e foi verificado que as amostras obtidas via DT apresentaram tamanhos da ordem de 3 - 4 nm, enquanto que as amostras obtidas via CP apresentaram tamanhos da ordem de 15 - 17 nm. Através dessas análises também foi constatado que a adição da Ag não acarretou em alterações no tamanho médio das nanoestruturas de  $Fe_3O_4$  para todas as amostras obtidas em ambos os métodos.

As imagens de MET (das amostras obtidas via DT) mostram que as nanoestruturas apresentam formato praticamente esférico, com tamanhos muito próximos aos dos estimados por DRX. Foi possível observar também que a inserção da Ag fez com que as nanoestruturas ficassem um pouco mais dispersas.

As medidas de  $M_{vs}H$  realizadas em 5 K das amostras sintetizadas via CP apresentaram um leve estrangulamento em baixo campo e em todas as medidas de  $M_{vs}H$  realizadas em 220 K foi observado um comportamento superparamagnético.

As medidas magnéticas realizadas no modo ZFC/FC apresentaram comportamentos totalmente diferentes para ambos os métodos. As medidas das amostras obtidas via DT mostraram um máximo na ZFC bem definido, diferente do que ocorreu nas medidas das amostras obtidas via CP, que não foi possível observar  $T_{irr}$  e  $T_B$ , certamente devido a forte interação dipolar magnética para esse conjunto de amostras.

Através dos ajustes realizados nas curvas ZFC/FC das amostras obtidas via DT foi possível extrair as constantes de anisotropia das amostras e verificar que a mesma diminui com a concentração de Ag.

Por meio das medidas de hipertermia magnética realizadas nas amostras obtidas via CP foi possível estimar o SAR, sendo que este variou entre 8 e 40 W/g. Com base nos valores das  $M_S$  (extraídas das  $M_v$ sH) e do SAR, foi constatado que a amostra recalcinada a 400 °C ( $CP3Fe_3O_4$ ) foi a que apresentou resultados mais satisfatórios para possíveis aplicações em hipertermia magnética.

Ao utilizar a técnica de cobrimento de NP's é possível obter amostras com diferentes tipos de estruturas, e com base nas condições e procedimentos utilizados para a síntese das amostras presentes neste trabalho, pode-se dizer que é possível ter três possibilidades, sendo elas: (i) NP's do tipo *core-shell*, ou seja, sementes de  $Fe_3O_4$  completamente cobertas com Ag, (ii) surgimento de NP's de Ag, devido a inserção e o aumento da concentração de prata e (iii) ambas as hipóteses ocorrem simultaneamente. Porém, mesmo diante de todos os resultados apresentados nesta dissertação não foi possível constatar qual dessas três possibilidades está acontecendo em ambos os métodos, devido a falta de microscopia eletrônica em alta resolução.

## PERSPECTIVAS

- Obter imagens de MET em alta resolução em todas as amostras, de forma que seja possível identificar os planos cristalinos e verificar como se encontra a estrutura da Ag nos nanocompósitos.
- Realizar um estudo da dependência de tamanho e da morfologia das amostras estudadas para aplicação em hipertermia magnética.
- Obter e estudar a hipertermia magnética em nanoestruturas com outras morfologias, a exemplo, tubos e/ou anéis.
- Realizar medidas de susceptibilidade AC em todas as amostras.
- Realizar medidas de  $M_{vs}H$  e ZFC/FC e fazer um estudo detalhado para aplicações em hipertermia magnética, nas amostras presente no apêndice da dissertação ( $CP3Fe_3O_4$ ,  $CP3Fe_3O_4@Ag$  e  $CP5Fe_3O_4$ ).
- Verificar através de imagens de MET se a inserção de novos reagentes (fosfato e sulfato) utilizados para síntese da amostra  $CP5Fe_3O_4$  implicaram em nanoestruturas com morfologias diferentes.

## REFERÊNCIAS

- [1] YANG, H. H. et al. Magnetite-Containing Spherical Silica Nanoparticles for Biocatalysis and Bioseparations. *Analytical Chemistry*, v. 76, p. 1316–1321, 2004.
- [2] BEDANTA, S. and KLEEMANN, W. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, p. 1–28, 2009.
- [3] MATSUNAGA, T. et al. Biotechnological Application of Nano-Scale Engineered Bacterial Magnetic Particles. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 14, p. 2099, 2004.
- [4] WU, W. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters*, v. 3, p. 397–415, 2008.
- [5] COEY, J. M. Noncollinear Spin Arrangement in Ultrafine Ferrimagnetic Crystallites. *Physical Review Letters*, v. 27, p. 1140–1142, 1971.
- [6] NEGI, D. S. et al. Surface Spin Canting in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Probed by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy. *Physical Review B*, v. 95, p. 174444, 2017.
- [7] PARKER, F. T. et al. Spin Canting, Surface Magnetization, and Finite-Size Effects in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles. *Physical Review B*, v. 47, p. 7885–7891, 1993.
- [8] KNOBEL, W. et al. Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, p. 1–20, 2008.
- [9] GATES, B. D. et al. New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chemical Reviews*, v. 105, n. 4, p. 1171–1196, 2005.
- [10] SUN, S. et al. Monodisperse MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Fe, Co, Mn ) Nanoparticles. *Journal of The American Chemical Society*, v. 126, p. 273–279, 2004.
- [11] REISS, G. and HUTTEN, A. Magnetic nanoparticles - Applications beyond data storage. *Nature Materials*, v. 4, p. 725, 2005.
- [12] PANKHURST, Q. A. et al. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, p. R167–RR181, 2003.
- [13] BERRY, C. C. Possible Exploitation of Magnetic Nanoparticle-cell Interaction for Biomedical Applications. *Journal Materials Chemistry*, v. 15, p. 543–547, 2005.
- [14] TEJA, A. S. and KOH, P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 55, p. 22–45, 2009.
- [15] VAISHNAVA, P. P. et al. Magnetic Properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles

- Incorporated in a Polystyrene Resin Matrix. *Physical Review B*, v. 76, p. 24413, 2007.
- [16] TRINDADE, T. et al. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Química Nova*, v. 27, p. 798–806, 2004.
- [17] CAMARGO, P. H. C. et al. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, v. 12, n. 1, p. 1–39, 2009.
- [18] SKOROPATA, E. et al. Magnetism of iron oxide based core-shell nanoparticles from interface mixing with enhanced spin-orbit coupling. *Physical Review B*, v. 89, p. 24410, 2014.
- [19] GONG, P. et al. Preparation and antibacterial activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 18, p. 285604, 2007.
- [20] ROZHKOVA, E. A. Nanoscale Materials for Tackling Brain Cancer: Recent Progress and Outlook. *Advanced Materials*, v. 23, n. 24, p. H136–H150, 2011.
- [21] THIESEN, B. and JORDAN, A. Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*, v. 24, n. 6, p. 467–474, 2008.
- [22] SANCHEZ-MORENO, P. et al. Smart Drug-Delivery Systems for Cancer Nanotherapy. *Current Drug Targets*, v. 19, n. 4, p. 339–359, 2018.
- [23] HU, Y. et al. Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au core/shell nanostars: a unique platform for multimode imaging and photothermal therapy of tumors. *Scientific Reports*, v. 6, p. 28325, 2016.
- [24] XU, Z. et al. Magnetic Core/Shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au/Ag Nanoparticles with Tunable Plasmonic Properties. *Journal of The American Chemical Society*, v. 129, p. 8698–8699, 2007.
- [25] MORNET, S. et al. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 14, p. 2161, 2004.
- [26] LAURENT, S. et al. Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, p. 8–23, 2011.
- [27] SUN, S. and ZENG, H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. *Journal of The American Chemical Society*, v. 124, p. 8204–8205, 2002.
- [28] SOUZA, E. A. et al. Synthesis and characterization of NiO and nanoparticles obtained by a sucrose-based route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 68, n. 4, p. 594–599, 2007.
- [29] LIMA, R. J. S. et al. The role of chelating agents on the structural and magnetic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 109, p. 123905-1-123905-5, 2011.

- [30] WU, W. et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 16, n. 2, p. 23501, 2015.
- [31] GHANDOOR, H. E. et al. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, p. 5734–5745, 2012.
- [32] ABD, A. N. et al. Synthesis And Some Physical Properties Of Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) NPS. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, v. 2, p. 341–341, 2016.
- [33] SINGH, A. K. et al. Shape and Size-Dependent Magnetic Properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles Synthesized Using Piperidine. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, n. 1, p. 298, 2017.
- [34] KAWASHITA, M. et al. Preparation of ferrimagnetic magnetite microspheres for in situ hyperthermic treatment of cancer. *Biomaterials*, v. 26, p. 2231–2238, 2005.
- [35] CULLITY, B. D. and GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. Second ed. [s.l: s.n.].
- [36] COEY, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. New York: [s.n.].
- [37] SPALDIN, N. A. *Magnetic Materials Fundamentals and Applications*. Second ed. New York: [s.n.].
- [38] THAPA, D. et al. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters*, v. 58, n. 21, p. 2692–2694, 2004.
- [39] BARBETA, V. B. et al. Magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles coated with oleic and dodecanoic acids. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 7, p. 73913, 2010.
- [40] ZHANG, L. et al. Synthesis of  $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$  heterodimeric nanoparticle. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 297, p. 660–664, 2006.
- [41] FU, L. et al. Self-assembled (SA) bilayer molecular coating on magnetic nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 181, p. 173–178, 2001.
- [42] BAO, Z. Y. et al. Maximizing surface-enhanced Raman scattering sensitivity of surfactant-free  $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites through optimization of silver nanoparticle density and magnetic self-assembly. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 12, p. 124305, 2013.
- [43] BAO, F. et al. Synthesis of Magnetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$  Core/Shell Nanoparticles for Bioseparation and Immunoassay Based on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Langmuir*, v. 25, p. 10782–10787, 2009.
- [44] XU, R. et al. Measurement of Specific Absorption Rate and Thermal Simulation for



Arterial Embolization Hyperthermia in the Maghemite-Gelled Model. *IEEE Transactions On Magnetics*, v. 43, p. 1078–1085, 2007.

[45] LIU, J. et al. One-pot synthesis of Ag–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites in the absence of additional reductant and its potent antibacterial properties. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, p. 13891, 2012.

[46] CHUDASAMA, B. et al. Highly bacterial resistant silver nanoparticles: synthesis and antibacterial activities. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 12, p. 1677–1685, 2010.

[47] HADDAD, P. S. et al. Structural and morphological investigation of magnetic nanoparticles based on oxides for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, v. 28, p. 489–494, 2008.

[48] HOUSHIAR, M. et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using combustion, co precipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 371, p. 43–48, 2014.

[49] SUN, S. et al. Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles. *Journal Physical Chemistry B*, v. 107, p. 5419–5425, 2003.

[50] MENESES, C. T. et al. Synthesis and characterization of TM-doped CuO (TM= Fe, Ni). *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, p. 4830–4832, 2008.

[51] MENG, H. et al. Orthogonal optimization design for preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles via chemical coprecipitation. *Applied Surface Science*, v. 280, p. 679–685, 2013.

[52] SUN, J. et al. Synthesis and characterization of biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 80, n. 2, p. 333–341, 2006.

[53] RIZZUTI, A. et al. Shape-control by microwave-assisted hydrothermal method for the synthesis of magnetite nanoparticles using organic additives. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 17, p. 408, 2015.

[54] ALVES, T. M. M. T. *Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas*. 2007. Universidade Estadual de Campinas. 2007.

[55] GUPTA, A. K. and GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 2005.

[56] GUINEBRETIERE, R. *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. London: [s.n.].

[57] PECHARSKY, V. K. and ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Second Edi ed. [s.l: s.n.].

- [58] CULLITY, B. D. and STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. Third ed. [s.l: s.n.].
- [59] DINNEBIER, R. E. and BILLINGE, S. J. L. *Powder Diffraction Theory and Practice*. [s.l: s.n.].
- [60] KLUG, H. P. and ALEXANDER, L. E. *X-ray Diffraction Procedures: for Polycrystalline and Amorphous Materials*. second ed. [s.l: s.n.].
- [61] GONÇALVES, N. S. et al. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. *Materials Letters*, v. 72, p. 36–38, 2012.
- [62] GUIMARÃES, A. P. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. São Paulo: [s.n.].
- [63] REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Second ed. São Paulo: [s.n.].
- [64] BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. [s.l: s.n.].
- [65] CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering An Introduction*. 7 th ed. New York: [s.n.].
- [66] RIBEIRO, G. A. P. As Propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, p. 299–305, 2000.
- [67] BUSCHOW, K. H. J. and BOER, F. R. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. 1 ed. New York: [s.n.].
- [68] BEAN, C. P. and LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, v. 30, p. 120S–129S, 1959.
- [69] KNOBEL, M. Os superpoderes dos nanomagnetos. *Ciência Hoje*, v. 27, p. 32–38, 2000.
- [70] HANSEN, M. F. and MORUP, S. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 203, p. 214–216, 1999.
- [71] MEDRI, W. *Curso de Especialização “Lato Sensu” em Estatística*. 2011. Universidade Estadual de Londrina. 2011.
- [72] VARGAS, J. M. et al. Dipolar interaction and size effects in powder samples of colloidal iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 16, p. S285–S290, 2005.
- [73] PEIXOTO, E. B. et al. Analysis of zero field and field cooled magnetization curves of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with a T -dependence on the saturation magnetization. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 721, p. 525–530, 2017.
- [74] GETZLAFF, M. *Fundamentals of Magnetism*. [s.l: s.n.].
- [75] JOHNSON, M. T. et al. Magnetic anisotropy in metallic multilayers. *Reports On Progress Physics*, v. 59, p. 1409–1458, 1996.

- [76] DE BIASI, E. et al. Large surface magnetic contribution in amorphous ferromagnetic nanoparticles. *Physical Review B*, v. 65, n. 14, p. 144416, 2002.
- [77] BODKER, F. et al. Surface Effects in Metallic Iron Nanoparticles. *Physical Review Letters*, v. 72, p. 282–285, 1994.
- [78] ARELARO, A. D. et al. Ion dependence of magnetic anisotropy in  $MFe_2O_4$  (M=Fe, Co, Mn) nanoparticles synthesized by high-temperature reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. e335–e338, 2008.
- [79] LIMA, E. et al. Surface effects in the magnetic properties of crystalline 3 nm ferrite nanoparticles chemically synthesized. *Journal of Applied Physics*, v. 108, p. 103919, 2010.
- [80] MARTINEZ-BOUBETA, C. et al. Learning from Nature to Improve the Heat Generation of Iron-Oxide Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Applications. *Scientific Reports*, v. 3, n. 1, p. 1652, 2013.
- [81] PISANE, K. L. et al. Synthesis, structural characterization and magnetic properties of Fe/Pt core-shell nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 117, n. 17, p. 17D708, 2015.
- [82] LEOSTEAN, C. et al. Comparative study of core–shell iron/iron oxide gold covered magnetic nanoparticles obtained in different conditions. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, n. 11, p. 6181–6192, 2011.
- [83] BRANQUINHO, L. C. et al. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia. *Scientific Reports*, v. 3, n. 1, p. 2887, 2013.
- [84] LEE, J.-H. et al. Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature Nanotechnology*, v. 6, n. 7, p. 418–422, 2011.
- [85] STORM, F. K. et al. Normal Tissue and Solid Tumor Effects of Hyperthermia in Animal Models and Clinical Trials. *American Association for Cancer Research*, v. 39, p. 2245–2251, 1979.
- [86] LIMA, E. et al. Relaxation time diagram for identifying heat generation mechanisms in magnetic fluid hyperthermia. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 16, n. 12, p. 2791, 2014.
- [87] HERGT, R. et al. Maghemite nanoparticles with very high AC-losses for application in RF-magnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 270, p. 345–357, 2004.
- [88] JR LIMA, E. et al. Heat generation in agglomerated ferrite nanoparticles in an

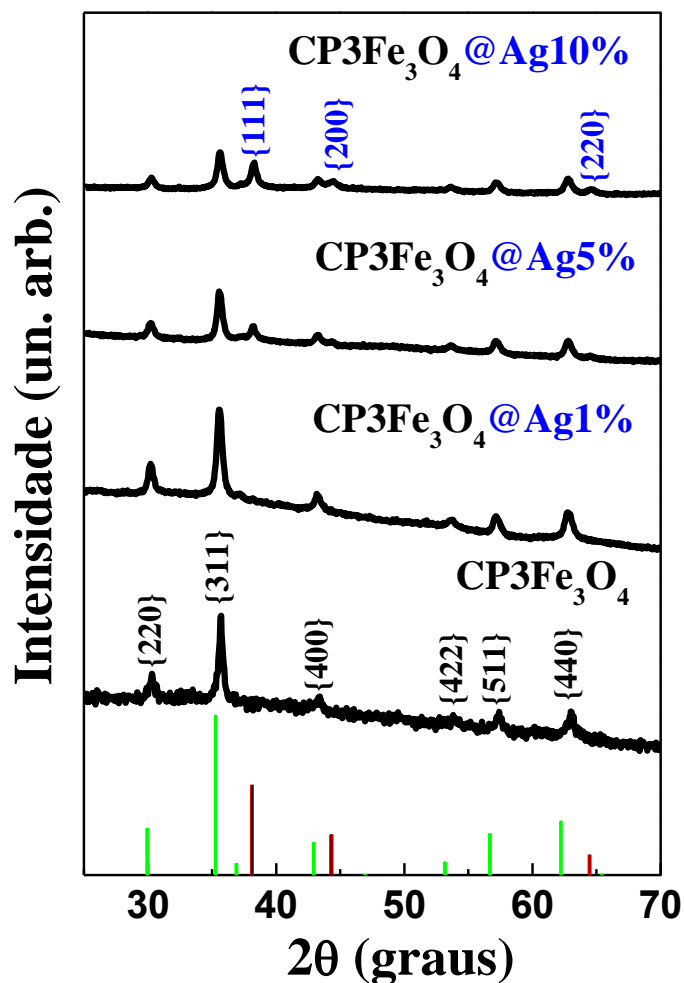
- alternating magnetic field. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, p. 45002, 2013.
- [89] ITO, A. et al. Medical Application of Functionalized Magnetic Nanoparticles. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 100, p. 1–11, 2005.
- [90] LOPES, G. et al. Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Dimer Colloidal Nanoparticles: Synthesis and Enhancement of Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 114, p. 10148–10152, 2010.
- [91] WILLIAMS, D. B. and CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy*. New York: [s.n.].
- [92] KHAN, M. *The Transmission Electron Microscope*. Croatia: [s.n.].
- [93] IONASHIRO, M. *giolito- Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Explanatória Diferencial*. Araraquara: [s.n.].
- [94] SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de Magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, p. 406–410, 2000.
- [95] DIAS, C. S. B. *Estudo de Vórtice Magnético em Nanopartículas para Aplicações em Hipertermia Magnética*. 2014. Universidade Estadual de Campinas. 2014.
- [96] SASAKI, S. Acta Crystallographica Section B. *Structural Science*, v. 53, n. 762, 1997.
- [97] OWEN, E. A. and WILLIAMS, G. I. A low-temperature X-ray camera. *Journal of Scientific Instruments*, v. 31, p. 49, 1954.
- [98] MURACA, D. et al. Influence of Silver Concentration on Structural and Magnetic Properties of Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Heterodimer Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 12, p. 6961–6967, 2012.
- [99] MANDAL, M. et al. Magnetite nanoparticles with tunable gold or silver shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, n. 1, p. 187–194, 2005.
- [100] RAMESH, R. et al. Synthesis and Characterization of the Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag Nanocomposites. *Journal of Cluster Science*, v. 28, n. 3, p. 963–969, 2017.
- [101] CANNAS, C. et al. Magnetic properties of cobalt ferrite–silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 16, p. 164714, 2006.
- [102] ZYSLER, R. D. et al. Investigation of magnetic properties of interacting Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 224, p. 5–11, 2001.
- [103] SUZUKI, M. et al. Observation of superspin-glass behavior in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Physical Review B*, v. 79, n. 2, p. 24418, 2009.
- [104] VARGAS, J. M. et al. Effect of dipolar interaction observed in iron-based

- nanoparticles. *Physical Review B*, v. 72, n. 18, p. 184428, 2005.
- [105] KNOBEL, M. et al. Effects of magnetic interparticle coupling on the blocking temperature of ferromagnetic nanoparticle arrays. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, n. 8–10, p. 743–747, 2007.
- [106] PAULING, L. and HENDRICKS, S. B. The Crystal Structures of Hematite and Corundum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 47, p. 781, 1925.
- [107] MAKHLOUF, S. A. et al. Magnetic hysteresis anomalies in ferritin. *Physical Review B*, v. 55, n. 22, p. R14717–R14720, 1997.
- [108] XU, S. T. et al. Simultaneous Effects of Surface Spins: Rarely Large Coercivity, High Remanence Magnetization and Jumps in the Hysteresis Loops Observed in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Nanoscale*, v. 7, n. 15, p. 6520–6526, 2015.
- [109] SHIH, P.-H. et al. Surface spin polarization induced ferromagnetic Ag nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 406, p. 30–34, 2016.
- [110] MOSCOSO-LONDOÑO, O. et al. Different Approaches to Analyze the Dipolar Interaction Effects on Diluted and Concentrated Granular Superparamagnetic Systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 428, p. 105–118, 2017.
- [111] NUNES, W. C. et al. Effects of Dipolar Interactions on the Magnetic Properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles in the Blocked State. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 8, p. 08N705, 2006.
- [112] HERGT, R. et al. Magnetic Particle Hyperthermia: Nanoparticle Magnetism and Materials Development for Cancer Therapy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 38, p. S2919–S2934, 2006.
- [113] GUARDIA, P. et al. Water-Soluble Iron Oxide Nanocubes with High Values of Specific Absorption Rate for Cancer Cell Hyperthermia Treatment. *ACS Nano*, v. 6, n. 4, p. 3080–3091, 2012.
- [114] NOH, S. et al. Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis. *Nano Letters*, v. 12, n. 7, p. 3716–3721, 2012.
- [115] DIAS, C. S. B. et al. Shape Tailored Magnetic Nanorings for Intracellular Hyperthermia Cancer Therapy. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 14843, 2017.

## APÊNDICE

Como foi mencionado anteriormente, um dos objetivos apresentados nesta dissertação era o de otimizar as NP's sementes e estudar as suas propriedades estruturais e magnéticas para aplicações via hipertermia magnética. Portanto, diante de alguns resultados mostrados na seção 4.2 é possível dizer que as NP's sementes que apresentaram dados mais satisfatórios foi as da amostra  $CP3Fe_3O_4$ . Deste modo, foi preparada uma amostra nas mesmas condições das apresentadas por esta, e em seguida foi feito o processo com 1, 5 e 10 % de Ag.

A Figura 6.1 mostra os padrões de DRX para esse terceiro sistema de amostras, e ao compará-los com os presente na literatura percebe-se a presença de duas fases cristalinas, uma relacionada ao  $Fe_3O_4$  (ICSD 084611) e outra a Ag (ICSD 064994).

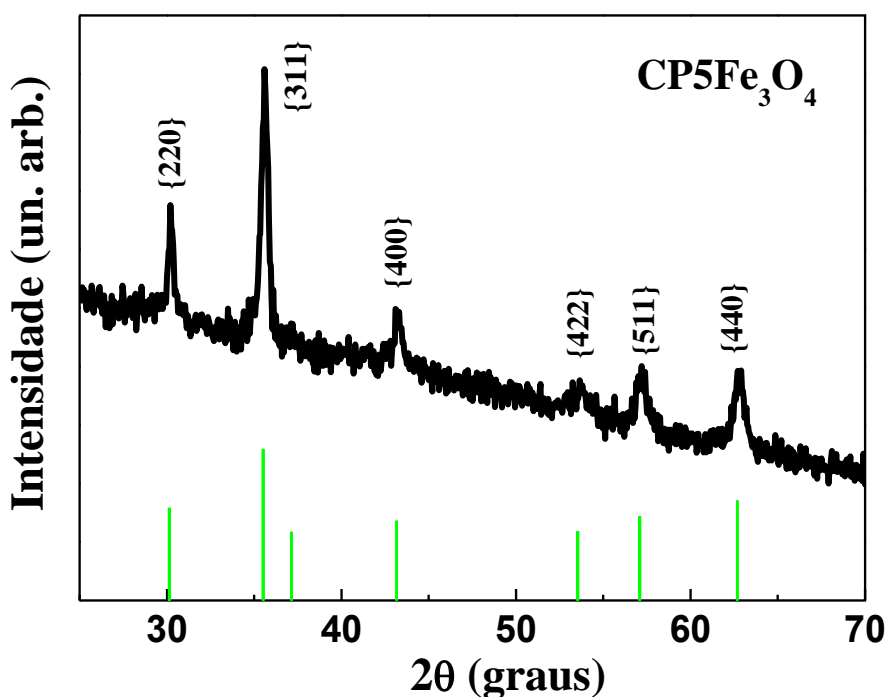


**Figura 6.1:** Padrões de DRX para as amostras  $CP3Fe_3O_4$ ,  $CP3Fe_3O_4@Ag1\%$ ,  $CP3Fe_3O_4@Ag5\%$  e  $CP3Fe_3O_4@Ag10\%$  sintetizadas pelo método de co-precipitação. As barras verticais verdes e vermelhas correspondem aos padrões de DRX do  $Fe_3O_4$  e da Ag (ICSD 084611 e ICSD 064994, respectivamente).

Um fato interessante é que essas amostras apresentaram uma sistemática melhor (dados de DRX) referente a concentração de Ag do que os apresentados nas seções 4.1 e 4.2, pois os picos dessa fase cristalina aumentaram com a concentração. Percebe-se também que assim como nas amostras da Figura 4.7 os picos da fase do  $Fe_3O_4$  sobressaíram aos da Ag.

Por fim, foi realizado um teste utilizando fosfato e sulfato durante a síntese de nanoestruturas de  $Fe_3O_4$ , com o objetivo de verificar se a adição desses reagentes acarretaria em alterações na morfologia e em uma maior eficiência das nanoestruturas para aplicações via hipertermia magnética.

A Figura 6.2 mostra o padrão de DRX para a amostra  $CP5Fe_3O_4$  e através deste é possível perceber a formação de uma única fase, sendo esta referente ao  $Fe_3O_4$  (ICSD 084611). Esse padrão é caracterizado pela presença de picos relativamente estreitos e intensos, característico de nanoestruturas com tamanhos médios maiores do que os apresentados na Figura 4.1, porém muito similares aos da figura 4.6.



**Figura 6.2:** Padrão de DRX para o teste realizado utilizando fosfato e sulfato através do método de co-precipitação da amostra  $CP5Fe_3O_4$ . As barras verticais verdes correspondem ao padrão de DRX do  $Fe_3O_4$  encontrado na literatura (ICSD 084611).

A Tabela 6.1 mostra os valores do tamanho médio dos cristalitos estimados para as amostras das Figuras 6.1 e 6.2. Todas as estimativas foram realizadas utilizando a equação de Scherrer (equação 2.2) e os mesmos passos adotados nas seções 4.1 e 4.2. Se

considerarmos as incertezas calculadas notamos que não houve alterações no tamanho médio dos cristalitos da magnetita com a inserção da Ag.

**Tabela 6.1:** valores dos tamanhos médios dos cristalitos referente as amostras das figuras 6.1 e 6.2 estimados através da equação de Scherrer.

<b>Amostras</b>	<b>Tamanho (nm)</b>
$CP3Fe_3O_4$	18 (3)*
$CP5Fe_3O_4$	19 (5)
$CP3Fe_3O_4@Ag1\%$	15 (2)
$CP3Fe_3O_4@Ag5\%$	15 (2)
$CP3Fe_3O_4@Ag10\%$	15 (2)

\*A indicação 18 (3) corresponde a  $18 \pm 3$ .

Infelizmente, não foi possível fazer uma análise detalhada tanto estruturalmente quanto magneticamente dessas amostras, devido a falta de disponibilidade de equipamentos, porém acreditamos que essas amostras possam apresentar os resultados mais satisfatórios para possíveis aplicações em hipertermia magnética.



## PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DO MESTRADO

### Trabalho Referente a Dissertação

1. A. C. B. Jesus, C. C. S. Barbosa, E. B. Peixoto, J. R. Jesus, J. L. Silva Filho, F. A. Fabian, I. M. Costa, J. G. S. Duque and C. T. Meneses. Influence of Ag in the magnetic anisotropy of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. (Trabalho submetido).

### Outros Trabalhos

2. E. B. Peixoto, E. C. Mendonça, S. G. Mercena, A. C. B. Jesus, C. C. S. Barbosa, C. T. Meneses, J. G. S. Duque and R. A. G. Silva. Study of the dynamic of crystallization of an amorphous Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> ribbon through Johnson-Mehl-Avrami model. *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 1275, 2018.
3. C. C. S. Barbosa, E. B. Peixoto, A. C. B. Jesus, J. R. Jesus, F. A. Fabian, I. M. Costa, J. M. A. Almeida, J. G. S. Duque and C. T. Meneses. Effect of doping in Ce<sub>1-x</sub>MT<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (TM = Fe, Co, Cr and Mn) nanoparticles obtained by hydrothermal method. *Materials Science and Engineering B*. (Trabalho submetido).